

SÉRIE A N° 2063

N° D'ORDRE :

2930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edgar T. VERDIER

1^{re} THÈSE. — LES RÉACTIONS PHOTOGÉNIQUES ACCOMPAGNANT
L'ÉLECTROLYSE DES SOLUTIONS DES AZOTURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1913 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL..... *Président.*

HACKSPILL..... } *Examineurs.*

AUDUBERT..... }

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

SÉRIE A N° 2063

N° D'ORDRE :

2930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edgar T. VERDIER

1^{re} THÈSE. — LES RÉACTIONS PHOTOGÉNIQUES ACCOMPAGNANT
L'ÉLECTROLYSE DES SOLUTIONS DES AZOTURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenuës le 22 Juin 1943 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
HACKSPILL.....	} <i>Examineurs.</i>
AUDUBERT.....	

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires..... { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraires</i> ..	{	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	CH. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ	T Zoologie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM....	T Botanique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
G. JULIA.....	T Analyse supérieure.	CHAZY	T Mécanique analytique.
C. MAUGUIN	T Minéralogie.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Géométrie supérieure.	CROZE	T Physique théorique et Physique céleste.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
G. BRUHAT	T Physique.	VALIRON	T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de physique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE	T Physique Générale et Radioactivité.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
M. DUNOYER	T Chimie-Physique.	F. PERRIN	Théories physiques.
M. JAVILLIER	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON	T Analyse et mesures chimiques.
Ch. JACOB	T Géologie.	G DARMOIS	T Mathématiques générales.
P. PASCAL	T Chimie générale.	CHATTON	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	AUBEL	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	M ^{me} JOLIO-CURIE .	Physique générale et Radioactivité.
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides.	PLANTFOL	T Botanique.
PAUTHENIER.....	Recherches physiques.	CABANNES	T Recherches physiques.
De BROGLIE	T Théories physiques.	GRASSÉ	T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	PRÉVOST	T Chimie organique.
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	BOULIGAND	Mathématiques.
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
COMBES	T Physiologie végétale.	WYART	Minéralogie.
GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie.	TEISSIER	Zoologie.
PÉRÈS	T Mécanique rationnelle.	MANGENOT	Biologie végétale (P. C. B.).
HACKSPILL	T Chimie minérale.	P. AUGER	Physique.
TOUSSAINT	Technique aéronautique.	MONNIER.....	Physiologie générale.
		PIVETEAU	Géologie.
		ROCARD.....	Physique.
		H. CARTAN	Calcul différentiel.
		LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie de l'Ecole pratique des Hautes-Etudes à Paris.

A M. René AUDUBERT, Directeur du Laboratoire, j'exprime ma très sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner ainsi que pour les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie également la Fondation ARCONATI VISCONTI dont l'aide matérielle m'a permis d'entreprendre ces recherches.

LES RÉACTIONS PHOTOGÉNIQUES ACCOMPAGNANT L'ÉLECTROLYSE DES SOLUTIONS DES AZOTURES

INTRODUCTION

Lorsqu'on électrolyse entre deux électrodes de platine une solution d'acide azothydrique ou d'un de ses sels solubles, il est possible de déceler à l'anode, au moyen du dispositif ultra-sensible que constituent les compteurs photo-électriques à CuI de R. AUDUBERT, un rayonnement ultra-violet situé entre 2.000 Å et 2.800 Å (¹).

Malgré le grand nombre de travaux effectués (², ³, ⁴, ⁵, ⁶) sur les phénomènes lumineux accompagnant certaines électrolyses, il semble que le cas étudié ici soit en quelque sorte unique, du fait que le rayonnement a lieu dans des conditions très différentes de celles jusqu'ici décrites.

On sait par exemple que si l'on électrolyse des solutions de borate de sodium, de phosphate d'ammonium, etc., avec une anode d'aluminium, celle-ci s'oxyde et se recouvre d'une couche à haute résistance tout en étant le siège de diverses réactions lumineuses. Parmi les nombreux auteurs qui ont signalé ce fait (²), R. FREYMAN (³) en particulier a montré, dans le cas de l'aluminium, qu'il existe trois types de phénomènes bien différents :

1° La luminescence électrolytique qui se produit d'une manière uniforme sur toute la surface d'une électrode présentant l'effet soupape ; 2° L'étincellement qui, aux grandes densités de courant, apparaît dans tout l'électrolyte, phénomène qui a été attribué à la couche gazeuse entourant l'électrode ; 3° La lueur lilas qui apparaît à la cathode dans les mêmes conditions que l'étincellement. La luminescence électrolytique, due sans doute au champ élevé existant dans la couche diélectrique recouvrant l'électrode, est caractérisée par un spectre continu dont le maximum d'intensité se trouve aux environs de 4.500 Å. L'étincellement cathodique ou anodique et la lueur lilas cathodique sont caractérisés par des spectres de raies dont la constitution est liée aux différentes conditions dans lesquelles l'expérience est faite (nature de l'électrolyte, température, densité de courant, etc...).

Plus récemment, R. AUDUBERT et Van DOORMAL (⁴) et R. AUDUBERT et O. VIKTORIN (⁵) ont montré que de nombreuses polarisations anodiques, l'oxydation de l'aluminium en particulier, sont accompagnées d'une émission très faible d'ultra-violet décelable seulement grâce à des compteurs photo-électriques de très haute sensibilité. L'étude de cette émission au cours de la polarisation

montre que l'intensité du rayonnement, I , varie avec la tension, V , et l'intensité du courant, I , suivant une relation de la forme $J = KIe^{bV}$.

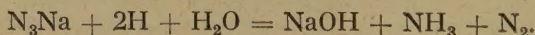
Parmi tous les travaux sur ce sujet, on ne trouve aucune référence concernant l'existence d'un phénomène semblable, indépendant de la formation d'une couche à haute résistance sur la surface de l'électrode, mais qui proviendrait, comme le laissaient entrevoir R. AUDUBERT et O. VIKTORIN dans la publication citée ci-dessus, d'une réaction électrochimique et non pas d'un processus électronique. L'émission d'un rayonnement ultra-violet accompagnant l'électrolyse d'une solution d'acide azothydrique ou d'azoture soluble présente donc le cas particulièrement intéressant d'une luminescence dont le siège se trouve dans une réaction purement électrochimique et où il ne saurait être question d'une couche à haute résistance.

Par ailleurs, l'électrolyse des solutions aqueuses et non aqueuses d'azothhydrates a déjà été l'objet de nombreuses recherches (⁷, ⁸, et ⁹), principalement dans le but de déterminer la présence d'azote triatomique dans les gaz dégagés à l'anode. En effet, les résultats volumétriques prêtaient à discussion, la production exacte dans le rapport de $3N_2$ à H_2 pour les masses gazeuses libérées aux électrodes n'ayant pas toujours été observée (¹⁰). Toutefois, l'analyse du gaz anodique démontrait invariablement qu'on avait affaire à de l'azote pur. PERATONER et ODDO attribuent le défaut en azote observé non pas aux absorptions différentes des gaz (HITTORF) ou à une condensation à l'anode (SZARVASY), mais à des réactions secondaires. De fait, ils décelèrent dans le liquide électrolysé, comme l'ont confirmé E. BRINER et P. WINKLER (¹¹), la présence d'acide nitrique par la réaction de la diphenylamine. En dehors de cette hypothèse, signalons cependant la possibilité d'une décharge simultanée des ions OH^- toujours présents au voisinage d'une anode.

BROWNE et LUNDEL (⁸) ont soumis à l'électrolyse à $-80^\circ C$ une solution de N_3K dans du N_3H anhydre. Le fait qu'à cette température la substance électrolysée explose au moindre choc leur a semblé indiquer l'accumulation d'un composé très instable, peut-être même une forme polymère d'azote, bien que le gaz recueilli à l'anode soit toujours de l'azote pur et que le rapport volumétrique de N_2 à H_2 soit approximativement de 3 à 1.

L'action du groupement N_3 libéré pendant l'électrolyse, vis-à-vis des métaux constituant l'anode, a été étudiée par TURRENTINE (¹²) et BROWNE (¹³). On obtient ainsi une attaque de l'électrode par formation de l'azothhydrate correspondant avec un rendement qui dépend du métal utilisé.

Finalement, les résultats de BRINER et WINKLER (¹¹) font ressortir les deux faits suivants : 1° Lors de l'électrolyse d'une solution d'azoture en présence d'oxygène naissant, il y a formation de traces d'oxyde d'azote. Par contre, l'hydrogène naissant transforme tout l'azote atomique, c'est-à-dire un tiers de la molécule N_3 en ammoniaque, suivant la réaction :



2° Les électrolyses faites dans l'obscurité n'ayant révélé, ni à la pression ordinaire ni sous pression réduite (10 à 15 mm. de Hg), la luminescence visible

caractéristique de l'azote actif de Strutt, on peut convenir que l'azote libéré à l'anode est d'une nature différente.

On sait en effet que l'azote est un élément qui se présente parfois sous forme instable à longue vie moyenne. L'azote actif de Strutt, par exemple, a une vie moyenne qui varie entre 1 et 150 secondes suivant la pression. Plus récemment, R. AUDUBERT et C. RACZ ⁽¹⁴⁾, ont mis en évidence l'existence probable d'une autre forme d'azote de vie moyenne ($2,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$ sec) obtenue par l'électrolyse d'une solution de N_3Na effectuée dans les conditions suivantes :

Un contact tournant qui ouvre et ferme le courant d'électrolyse périodiquement est entraîné par le même axe qu'un secteur à diaphragme disposé entre la cellule et l'anode. Deux fois par tour, ce secteur démasque synchroniquement le compte-photon avec un retard sur l'interruption du courant. En faisant tourner le dispositif, si la désactivation est instantanée, le compteur ne doit déceler aucun rayonnement en régime stationnaire. Or, ces auteurs ont observé au contraire une émission qui persiste après la rupture du courant d'électrolyse, ce qui prouve l'existence d'un état métastable du système émetteur.

Signalons ici que R. AUDUBERT et ses collaborateurs ⁽¹⁵⁾ ont montré que la dissociation lente des azotures à l'air, sous l'influence de la chaleur, s'accompagne d'une émission de lumière dont la longueur d'onde peut atteindre 2.000 Å. Cette luminescence ultra-violette, particulièrement intense pour les azotures de Ag, de Pb, de Na, de K, de Tl et de Fe^{III} , commence à une température bien inférieure à leur température de détonation, et croît rapidement à mesure qu'on se rapproche de cette dernière.

L'intensité relativement élevée de l'émission, dont l'ordre de grandeur est compris entre 10^4 et 10^5 photons par seconde et par cm^2 , permet de déterminer avec une précision convenable, d'une part la variation de l'intensité en fonction de la température, et en dernière analyse les énergies d'activation des différents processus élémentaires accompagnant la décomposition lente des azotures, d'autre part les spectres d'émission. Les résultats ainsi obtenus conduisent à admettre, en premier lieu, que les réactions photogéniques sont indépendantes de la nature du métal associé et qu'elles caractérisent le groupement N_3 , et en deuxième lieu ⁽¹⁶⁾ que cette émission est due à la désactivation d'une forme d'azote activée électroniquement, présente dans le radical N_3 et formée au cours de la thermolyse.

Si nous admettons également que le rayonnement ultra-violet accompagnant l'électrolyse d'une solution d'azoture est lié à la présence dans le radical N_3 d'un groupement N-N activé, susceptible d'émettre de la lumière par désactivation et passage à l'état normal, au cours des réactions secondaires auxquelles le N_3 libéré à l'anode prend part, il est logique d'attribuer les résultats de R. AUDUBERT et de C. RACZ cités plus haut, comme l'ont fait ces auteurs, à l'existence d'une forme d'azote actif.

En résumé, bien que l'électrolyse des solutions contenant des azotures obéisse aux lois classiques de l'électrochimie, on voit que, suivant les conditions, on doit recueillir à l'anode une quantité théorique d'azote dans la mesure où les ions OH^- ne participent pas simultanément aux réactions de décharge. Mais

toutes les expériences ne précisent pas de quelle manière se forme l'azote dégagé à l'anode. Or la décharge d'ions N_3^- s'accompagnant de processus secondaires plus ou moins complexes qui conduisent à une émission d'un rayonnement ultraviolet, décelable et mesurable au moyen de photo-compteurs, il m'a paru intéressant d'entreprendre l'étude qualitative et quantitative de ces phénomènes photogéniques de manière à préciser le mécanisme de ces différentes réactions.

PRINCIPES DE LA MÉTHODE

Les phénomènes d'émission de rayonnement ultra-violet ont été mis en évidence au moyen du dispositif extrêmement sensible que constituent les compteurs photo-électriques de R. AUDUBERT (¹⁷) qui sont capables de déceler des rayonnements de l'ordre de 10^{-10} ergs par seconde et par cm^2 , ce qui correspond à quelques centaines de photons par sec. et par cm^2 .

Les compteurs photo-électriques. — Les compte-photons de R. AUDUBERT (1933) dont je me suis servi étaient constitués par une anode en fil de tungstène et par une cathode de cuivre d'approximativement 1 cm^2 , recouverte d'une couche de CuI déposée, soit à partir d'une suspension alcoolique, soit par l'électrolyse pendant 6 minutes sous 6 volts et 6 milli-ampères, d'une solution de KI dans de l'alcool éthylique. L'enveloppe de verre se trouve fermée en avant par une plaque de quartz scellée par du ciment Dekhotinsky. Le compteur est rempli par de la vapeur d'alcool éthylique sous une pression de 5 à 10 mm. de Hg. L'alcool doit être d'une pureté absolue, et dans ce but nous avons toujours préparé nous-mêmes le produit utilisé par une première distillation sur de la chaux vive suivie d'une deuxième distillation sur du sodium métallique après deux heures d'ébullition sous un reflux.

Le domaine de sensibilité spectrale de ces compteurs à CuI-alcool s'étend entre 1.900 Å et 2.900 Å, avec un maximum très prononcé situé approximativement entre 2.300 Å et 2.350 Å. Les variations de cellule en cellule sont relativement faibles bien que dans certains cas, on obtienne des compteurs dont la sensibilité s'étend légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde. C'est ainsi qu'un compteur nous a permis de réaliser des mesures sur le coefficient d'absorption d'une solution de N_3Na jusqu'à 3.100 Å.

Les deux électrodes du compte-photons sont réunies à une source de haute tension par l'intermédiaire d'une grande résistance de l'ordre de 10^9 ohms placée en série avec la cathode.

La tension d'alimentation est obtenue par un transformateur dont le courant secondaire est filtré et redressé, tandis que la régulation du primaire est réalisée au moyen de deux lampes à fer-hydrogène en cascade. Un tel dispositif donne des tensions allant jusqu'à 2.000 volts avec une fluctuation possible de $\pm 1 \%$.

Les décharges dans le circuit de la cellule sont amplifiées. A la sortie du système amplificateur, un relais électro-magnétique relié à un compteur téléphonique permet de déterminer le nombre de décharges par unité de temps. Un haut-parleur placé à la sortie de l'amplificateur assure le contrôle du compteur téléphonique. Dans certains montages de construction plus récente, le relais a été remplacé par un thyatron. Il est à noter qu'à notre point de vue le système relais

ne le cède en rien au montage thyatron, tout en ayant l'avantage d'être plus robuste. En effet, le relais que j'ai utilisé pour toutes mes expériences n'a jamais donné un seul ennui, et il m'a permis de suivre un nombre de décharges allant jusqu'à 500 ou 600 par minute, chiffre que l'on n'atteint que très rarement au cours d'une expérience.

En l'absence de tout rayonnement, lorsque la tension aux bornes des électrodes atteint une valeur convenable, il se produit des décharges spasmodiques dûes aux multiples causes d'ionisation spontanée qui peuvent exister. (Pouvoir pointe, rayons cosmiques, radio-activité secondaire, etc.). Lorsqu'un rayonnement frappe la photocathode, des électrons arrachés et accélérés dans le champ électrique ionisent l'atmosphère gazeuse et une décharge brusque se produit. L'augmentation du nombre de décharges est une fonction linéaire de l'intensité de la lumière incidente dans un domaine considérable (¹⁷ et ¹⁸).

Il faut noter que, si la sensibilité des compteurs varie très rapidement avec la tension aux bornes, par contre la stabilité diminue avec ce facteur. Avant d'utiliser un compteur, il est donc nécessaire d'étudier son régime de fonctionnement et sa sensibilité. Etant donné que pour la plupart des déterminations que nous avons faites, il n'était point nécessaire de connaître la sensibilité absolue, caractéristique assez difficile à atteindre, nous nous sommes bornés à vérifier seulement la sensibilité relative. Celle-ci était évaluée en disposant devant le compteur, à une distance déterminée, une source de lumière, tel un étalon Hefner dont le rayonnement ultra-violet était partiellement absorbé par des écrans en cellophane. Les compteurs qui présentaient une sensibilité insuffisante étaient éliminés.

Pour toute mesure d'une certaine précision, on doit écarter les compteurs présentant, au point de vue des décharges en l'absence de tout rayonnement, des fluctuations trop grandes. Signalons également qu'étant donné le fait que pour tous les compteurs, y compris les meilleurs, les décharges au cours du temps sont distribuées suivant les lois du hasard, la moyenne du nombre enregistré par minute est d'autant plus exacte qu'elle porte sur plus de mesures.

Ainsi qu'il sera possible de le constater d'après les résultats que nous avons obtenus, les compte-photons offrent un moyen d'une part de déterminer de très faibles émissions dans un domaine où l'utilisation de la plaque photographique est non seulement particulièrement délicate, mais même inutilisable du fait du manque de sensibilité, et d'autre part ils permettent de suivre la variation de l'intensité de ces émissions en fonction du temps, ce qui serait difficilement réalisable avec des plaques photographiques, quand bien même leur sensibilité serait considérablement augmentée.

Dispositif d'électrolyse. — USHER et VENKATESWARAN (⁹) et BRINER et WINKLER (¹¹) en particulier, ont montré qu'au cours de l'électrolyse d'une solution d'azoture ou d'acide azothydrique, des réactions secondaires dues à la réduction de l'anion par l'hydrogène cathodique naissant sont possibles. Celles-ci donnent lieu surtout à la formation d'ammoniaque suivant la réaction déjà citée. C'est pourquoi j'ai séparé par un diaphragme poreux les compartiments

-anodique et cathodique afin d'éliminer toute possibilité de formation d'ammoniaque dans le voisinage de l'anode.

L'expérience montre que seule l'anode est le siège d'une émission lumineuse, dont l'intensité est d'autant plus grande que la densité du courant est elle-même plus élevée et que l'électrode est plus rapprochée de la surface libre du liquide. En effet, ces solutions, comme le montrent les mesures que nous avons faites, sont particulièrement absorbantes dans la région de l'ultra-violet émis (2.000 Å à 2.800 Å).

Pour cette raison, l'anode, constituée par une toile de platine, parfaitement plane, d'approximativement 4 cm. de diamètre, horizontalement disposée, était fixée à un support comportant une vis micrométrique. De cette façon, l'épaisseur de la couche du liquide pouvait être réglée avec une certaine précision. Le maximum d'émission est obtenu, dans ces conditions, avec l'anode disposée non pas à la surface de l'électrolyte, mais légèrement au-dessus les forces de capillarité permettant d'assurer le contact. Toute agitation de la solution autour de l'électrode doit être évitée, car celle-ci donne lieu non seulement à des fluctuations dans l'intensité du courant, mais également à des variations dans l'intensité du rayonnement.

La tension aux bornes des électrodes (la cathode était constituée par une plaque de platine lisse) était variable grâce à un potentiomètre. Un milliampèremètre donnait l'intensité du courant traversant le circuit d'électrolyse et un voltmètre la tension appliquée. D'une façon plus précise, le potentiel correspondant de l'anode était également déterminé par rapport à une électrode saturée au calomel avec un montage d'opposition, un élément Weston et un galvanomètre. Cependant, pour des mesures d'ordre courant, un tel montage n'est pas nécessaire, car dans le domaine des tensions appliquées généralement utilisées (entre 5 et 20 volts), le potentiel de l'anode, par rapport à une électrode au calomel, varie linéairement avec la tension appliquée aux bornes des électrodes.

Le photo-compteur était placé dans la majorité des cas directement au-dessus de l'anode à une distance de 15 à 20 cm.

Préparation des solutions d'acide azothydrique. — Les solutions de N_3H à différentes concentrations ont été préparées par la méthode classique suivante :

De l'acide sulfurique à 50 % est ajouté goutte à goutte à une solution saturée d'azoture de sodium dans un ballon chauffé sur un bain marie. Les vapeurs de N_3H dégagées sont dissoutes, après avoir été refroidies par un réfrigérant à eau, dans de l'eau distillée, maintenue à 1 ou 2° C. La concentration des solutions ainsi obtenues était exactement déterminée par un titrage avec une solution de NaOH standard.

DÉTERMINATION DU SPECTRE DE L'ÉMISSION

Ayant décelé l'émission considérable de lumière ultra-violette qui accompagne l'électrolyse d'une solution d'acide azothydrique ou de ses sels, il m'a paru intéressant d'analyser la nature de ce rayonnement afin de constater si l'on retrouvait les mêmes résultats que ceux obtenus dans le cas de la thermolyse lente des azotures de Na, de K, de Hg, etc. ⁽¹⁵⁾. Dans ce but, j'ai déterminé le spectre d'émission au moyen du dispositif suivant :

Sous la fente d'entrée d'un monochromateur à prisme de quartz et à miroir d'aluminure, permettant d'isoler dans l'ultra-violet compris entre 1.900 Å et 4.000 Å, des bandes spectrales qui, pour les cellules les plus sensibles, avaient environ 20 Å de largeur, est disposé le vase à électrolyse, l'anode étant placée de façon à donner un rendement lumineux maximum. Une fenêtre de quartz isole l'intérieur du monochromateur des vapeurs acides, car il est essentiel pour éviter des pertes de lumière de rapprocher la source, c'est-à-dire l'anode, le plus possible de l'entrée. Devant la face de sortie, un compteur photo-électrique, d'une sensibilité suffisante, était relié au dispositif enregistreur comme il a été indiqué.

Le courant d'électrolyse, d'environ 500 milliampères, sous 20 volts, était rigoureusement contrôlé durant toute la période d'une expérience. Une telle intensité de courant qui correspond à une émission de 400 à 500 décharges par minute d'un compteur placé directement au-dessus de l'anode, permet d'obtenir, à la sortie du monochromateur, un nombre de décharges de 30 à 40 par minute pour les longueurs d'onde correspondant à la sensibilité maximum du compteur (2.350 Å).

J'ai ainsi obtenu une première courbe donnant l'accroissement du nombre de décharges enregistrées par le compteur, avec et sans électrolyse, en fonction de la longueur d'onde.

Etant donné que les décharges au cours du temps sont distribuées suivant les lois du hasard, il est essentiel, dans une telle série d'expériences, de faire porter d'une part la moyenne sur un très grand nombre de mesures, et d'autre part de calculer les écarts probables avec et sans rayonnement. Toute augmentation ainsi obtenue qui n'était pas deux fois plus grande que la somme des écarts probables était considérée comme inexistante.

Il était maintenant nécessaire de déterminer avec la même précision, par la méthode déjà signalée ⁽¹⁸⁾, la sensibilité spectrale du compteur particulier utilisé : le rayonnement d'un tube à hydrogène Chalonge-Lambrey tombe sur la face d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz et devant la fente de sortie est disposé le compteur. Les valeurs obtenues pour la différence entre le nombre de décharges avec ou sans illumination étaient rapportées à la courbe de brillance spectrale du dispositif représentant la variation de l'énergie émise par le tube en fonction de la longueur d'onde. On obtient ainsi approximativement la courbe de sensibilité spectrale du compteur. Celle-ci diffère relativement peu d'un compteur à l'autre, bien qu'elle présente souvent une légère variation avec

le vieillissement de celui-ci. C'est pour cela qu'il n'est pas recommandable d'utiliser un compteur immédiatement après sa préparation.

A partir d'une telle courbe, il est possible de rapporter les premières mesures à une sensibilité unique, pas nécessairement absolue, et de déterminer la position du maximum des bandes dans le spectre du rayonnement émis au cours de l'électolyse.

Solution Electrolysée	Position du Maximum des bandes				
	1	2	3	4	5
N_3H 0,5 <i>n</i>	1 900 Å	2 200 Å	2 350 Å	2 450 Å	2 600 Å
—	1 950	2 100	2 250	2 450	2 600
—	1 950	2 125	2 250	2 350	2 700
—	2 000	2 100	2 300	2 500	2 600
—		2 175	2 350	2 500	2 600
Moyenne pour N_3H	$1\,950 \pm 13$ Å	$2\,140 \pm 20$ Å	$2\,300 \pm 20$ Å	$2\,455 \pm 23$ Å	$2\,600 \pm 10$ Å
N_3Na 0,2 <i>n</i>	2 000	2 100	2 250	2 375	2 550
—		2 150	2 250	2 450	
—	2 000	2 100	2 300	2 400	2 550
—	1 950	2 150	2 250	2 400	
—	2 050	2 150	2 350	2 450	2 550
—	1 950	2 100	2 200	2 450	2 550
—	2 000	2 150	2 300	2 450	2 550
Moyenne pour N_3Na	$1\,990 \pm 14$ Å	$2\,130 \pm 12$ Å	$2\,270 \pm 20$ Å	$2\,425 \pm 15$ Å	$2\,550 \pm 10$ Å
N_3Na 0,2 <i>n</i> sous H_2	1 960 Å	2 120 Å	2 260 Å	2 450 Å	2 590 Å
N_3Na 0,1 <i>n</i> sous N_2	1 975 Å	2 130 Å	2 260 Å	2 450 Å	2 590 Å
N_3K 0,2 <i>n</i>	1 960 Å	2 125 Å	2 270 Å	2 450 Å	2 580 Å
N_3Li 0,2 <i>n</i>	1 975 Å	2 125 Å	2 260 Å	2 450 Å	2 590 Å
Thermolyse N_3Ag		$2\,150 \pm 25$ Å	$2\,300 \pm 35$ Å	$2\,400 \pm 40$ Å	
N_3Na	$1\,975 \pm 25$ Å	$2\,150 \pm 25$ Å	$2\,300 \pm 35$ Å	$2\,400 \pm 40$ Å	
N_3Tl	$2\,040 \pm 30$ Å	$2\,140 \pm 25$ Å	$2\,300 \pm 35$ Å	$2\,390 \pm 40$ Å	$2\,500 \pm 40$ Å
N_3Hg	$1\,990 \pm 23$ Å	$2\,100 \pm 28$ Å	$2\,290 \pm 20$ Å	$2\,475 \pm 36$	

Le tableau I montre les résultats de plusieurs expériences pour des solutions N_3H 0,5 *n* et N_3Na 0,2 *n* en présence d'air et dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène, ainsi que pour des solutions N_3Li et N_3K 0,2 *n*. J'ai également fait

figurer à titre de comparaison les spectres d'émission ⁽¹⁵⁾ dûs à la dissociation thermique des azotures solides.

On voit d'après ce tableau que les positions des maxima des bandes spectrales obtenues au cours d'une électrolyse sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles obtenues par la thermolyse des azotures, et, comme dans ce cas, totalement indépendantes du cation associé au groupement N_3 .

On constate également que la présence d'une atmosphère gazeuse d'hydrogène ou d'azote au voisinage de l'anode ne change en rien le spectre d'émission bien que, comme nous le verrons ultérieurement, elle augmente considérablement l'intensité de celle-ci.

Le phénomène photogénique qui doit donc être le même dans tous ces cas est vraisemblablement dû à la désactivation d'une forme d'azote activée électroniquement.

On sait en effet, comme l'a montré R. AUDUBERT ⁽¹⁶⁾ que, si l'on examine le spectre électronique de la molécule d'azote, on trouve des états d'excitation qui peuvent rendre compte d'une manière satisfaisante des bandes d'émission observées expérimentalement. Celles-ci se trouvent respectivement à 2.009 Å, 2.113 Å, 2.255 Å, 2.373 Å, et 2.720 Å.

D'un autre côté, l'analyse de l'état électronique des radicaux appliquée par V. HENRI ⁽¹⁹⁾ aux azotures tels que N_3Na , montre que dans ces composés le groupement N-N se trouve dans un état électronique comparable à l'état activé de la molécule d'azote $C(^3\pi)$ dont l'énergie considérable est de l'ordre de 250 K. cal. Il en résulte que, lors de la décomposition de tels composés contenant dans leur structure des radicaux N-N, cet azote se trouverait susceptible de libérer une quantité d'énergie par retour à l'état normal qui est plus que suffisante pour justifier la grandeur des photons émis.

Signalons en outre que, d'après R. AUDUBERT ⁽¹⁵⁾, la rupture dans le groupement N_3 se ferait entre le deuxième et le troisième atome d'azote, réaction qui serait, comme nous révèle un examen des spectres d'émission, indépendante du cation associé à ce radical. Cette théorie, qui est en accord avec celle formulée plus haut concernant la libération de l'azote actif, N_2 , est également confirmée par les propriétés chimiques et la structure des azotures et de l'acide azothydrique. C'est ainsi que l'on peut expliquer la plupart des réactions chimiques auxquelles participent des molécules N_3 seulement si l'on considère que la rupture dans le radical se fait ainsi que l'a prévu R. AUDUBERT. Certains auteurs postulent même, dans le cas de l'acide, la formation d'un radical transitoire imine de la forme $>NH$.

La décomposition de N_3H par du platine platiné ⁽²⁰⁾ et par du nickel de RANEY ⁽²¹⁾ montre que cette réduction s'effectue suivant la relation :



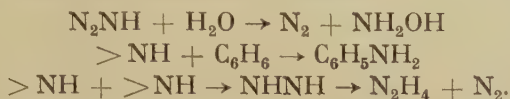
relation qui peut s'écrire de la manière suivante :



Cette réaction est en tout point comparable à la réduction de N_3H par l'hydro-

gène naissant telle que l'ont interprétée BRINER et WINKLER ⁽¹¹⁾ et PICCARD et THOMAS ⁽²²⁾.

L'hydrolyse de l'acide azothydrique par l'acide sulfurique ⁽²³⁾ en présence de benzène avec la formation d'hydroxylamine, d'aniline et d'hydrazine, s'explique également très facilement si l'on postule la rupture de la molécule comme ci-dessus. On a alors les trois réactions suivantes :



Par ailleurs, la décomposition de l'azoture d'ammonium d'après la relation :



tend aussi à confirmer cette hypothèse.

D'un autre côté, la décomposition photo-chimique de l'acide azothydrique par la lumière ultra-violette à partir de 2.400 Å et vers les plus courtes longueurs d'onde, tant en solution aqueuse ⁽²⁴⁾ qu'à l'état gazeux ⁽²⁵⁾, conduit à admettre que la rupture de la molécule se fait entre le deuxième et le troisième atome d'azote, avec la formation d'azote et de différents produits dus aux réactions secondaires du radical imine (Hydroxylamine, hydrazine, etc.).

Cette propriété du radical N_3 s'explique à la lumière des travaux les plus récents sur la structure moléculaire des azotures et de l'acide azothydrique. Il semble généralement établi aujourd'hui que la molécule est linéaire, malgré le fait que certains auteurs ⁽²⁶⁾, se basant sur les valeurs du parachor de Sugden, lui attribuent une forme cyclique, ainsi que l'avaient proposé originalement les chimistes. En effet, les résultats obtenus soit par la méthode des rayons X ⁽²⁷⁾, soit par la diffraction électronique ⁽²⁸⁾, soit par les spectres Raman ⁽²⁹⁾, ou les spectres infra-rouges ⁽³⁰⁾ montrent que les trois atomes d'azote dans la molécule de l'acide ou des azotures se trouvent en ligne droite. D'autre part, la distance entre les deux premiers atomes d'azote, 1,10 Å, serait plus faible que celle entre les deux autres atomes d'azote, 1,24 Å. Dans le cas de l'acide, la distance entre le dernier atome d'azote et celui d'hydrogène serait de 1,01 Å, et l'angle N—N—H compris entre 135° (DAVIES) et 110° (EYSTER) ⁽³⁰⁾. Cette dernière liaison paraîtrait en tout point analogue à celle entre l'azote et l'hydrogène dans la molécule NH_3 . Finalement, ENGLER et KOHLRAUSCH ⁽²⁹⁾ ont montré que la force agissant entre les deux premiers atomes d'azote est deux fois plus grande que celle agissant entre le deuxième et le troisième atome. Cette liaison étant donc la plus faible dans la molécule, il est normal que lors de la décomposition d'un azoture sous l'influence de la chaleur, de la lumière ultra-violette, ou d'un agent quelconque, la rupture de la molécule se fasse d'une façon qui soit presque totalement indépendante de l'élément associé au radical.

Sans entrer ici dans le détail des mécanismes possibles de l'électrolyse, signalons seulement que ces résultats conduisent à penser que l'émission du rayonnement ultra-violet observé se fait par la désactivation des molécules d'azote activées électroniquement, présentes dans le groupement N_3 , et libérées par la décomposition de ce radical lors de sa décharge à l'anode.

ABSORPTION OPTIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DES AZOTURES ET DES VAPEURS DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE

Absorption des solutions : Influence de la concentration. — Nous avons déjà signalé que les solutions des azotures ou de l'acide azothydrique sont très fortement absorbantes dans le domaine de la sensibilité spectrale des compte-photons (2.000 Å à 2.800 Å). Effectivement, l'expérience montre qu'il suffit d'immerger l'anode, durant une électrolyse, à quelques millimètres au-dessous de la surface libre du liquide pour masquer complètement même les plus fortes émissions.

Pour les mesures d'absorption, le dispositif utilisé était le suivant : Une

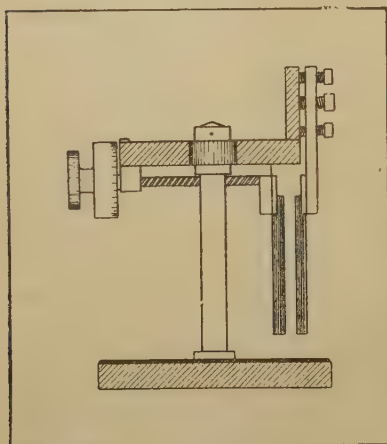


Fig. 1.

source de lumière continue, telle une lampe de Chalonge, placée directement devant la face d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz, devant la face de sortie la cuve à absorption et, à la suite de celle-ci, le compteur photo-électrique. Le rapport du nombre de décharges enregistrées par le compteur par unité de temps, avec ou sans la cuve, permet de calculer le coefficient d'absorption de la cuve pour chaque longueur d'onde entre 1.900 Å et 2.800 Å.

Deux types de cuves à absorption, à faces parallèles en quartz, ont été utilisés suivant les solutions examinées. La première cuve avec une épaisseur fixe de 2,5 cm. et un diamètre de 5 cm. a servi pour les solutions très diluées, $n/1.000$ à $n/5.000$, la deuxième

à épaisseur variable pour les solutions plus concentrées, $n/1.000$ à $n/20$. Cette dernière cuve dont un schéma est donné dans la figure 1 et qui permet de réaliser des épaisseurs entre 0,01 mm. et 1 mm. suivant la viscosité du liquide est due à M. CHATELET.

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée, fraîchement bouillie.

Une première série de mesures avec la cuve remplie du solvant (eau) a donné le coefficient d'absorption de la cuve et du solvant. Une deuxième série de mesures avec la cuve contenant la solution à examiner a permis d'atteindre le coefficient d'absorption de la substance dissoute elle-même (*).

(*) Soit I/I_0 le rapport des intensités de lumière à la sortie de la cuve, remplie de solvant, et du monochromateur, et I'/I_0 le même rapport avec la cuve remplie de solution. Pour une longueur d'onde λ , le coefficient d'absorption moléculaire K_λ est donné par la relation :

$$e^{-K_\lambda CX} = I'/I_0 \cdot I_0/I \quad \text{ou} \quad K_\lambda = \frac{-2,303}{CX} (\log I'/I_0 - \log I/I_0)$$

où C est la concentration en molécule gram. /litre, et X l'épaisseur de la couche de liquide en cm.

TABLEAU II

Solution	2000 Å	2050 Å	2100 Å	2150 Å	2200 Å	2250 Å	2300 Å	2350 Å	2400 Å	2450 Å	2500 Å	2550 Å	2600 Å	2650 Å	2700 Å	2750 Å	2800 Å
N_3Na 0,1 n	691	728	751	587	424	299	212	138	96,7	78,3	73,7	69,1	69,5	82,9	111	184	341
N_3Na 0,01 n	—	—	5660	4390	2580	1660	1200	967	828	784	691	691	691	829	1150	—	—
N_3Na 0,0025 n	—	—	—	—	473	453	381	298	182	101	68,2	59,0	62,6	95,8	—	—	—
N_3Na , N_3K ou N_3Li 0,001 n	—	—	—	—	972	705	378	221	138	101	87,5	101	203	369	617	709	—
N_3Na 0,0005 n	995	1230	1040	479	295	157	66,5	0	0	0	0	46	202	479	663	755	801
N_3Na , N_3K ou N_3Li 0,0002 n	1820	1510	738	448	161	46	0	0	0	0	0	46	207	506	853	1110	1200
N_3H 0,47 n	—	174	67,6	29,8	22,5	20,6	19,6	19,6	20,6	24,5	39,4	54,9	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8
N_3H 0,1 n	—	424	271	126	82,9	67,2	61,7	59,9	59,9	69,0	143	221	260	277	277	277	277
N_3H 0,01 n	1840	1060	1060	1030	829	783	737	645	599	553	553	599	691	1059	1473	—	—
N_3H 0,001 n	—	—	995	576	387	290	202	111	82,9	46,1	32,2	32,2	50,7	111	170	212	216
N_3H 0,0002 n	3330	2490	1870	1500	1080	759	507	276	138	69,1	23,0	0	69,0	276	507	713	737

Le tableau II donne les résultats de ces expériences pour le coefficient moléculaire, K_λ , de N_3H , N_3Na , N_3Li , N_3K , à différentes concentrations entre $0,5n$ et $0,0002n$.

On constate d'après ces données que K_λ passe par un minimum compris entre $2.450 \text{ \AA}$ et $2.550 \text{ \AA}$ pour une concentration déterminée. Ce minimum se déplace légèrement avec la concentration vers les grandes longueurs d'onde pour l'azoture de sodium, alors que, dans le cas de l'acide azothydrique, il se déplace en sens inverse.

Si l'on trace maintenant les courbes $K = f(C)$, où C est la concentration de

la solution, pour une longueur d'onde donnée, on obtient un faisceau de courbes représenté dans le cas de N_3Na par la figure 2.

On voit ainsi que la loi de Beer ne s'applique que dans un domaine de concentrations très limité, entre $n/2.000$ et $n/5.000$, et encore seulement pour des longueurs d'onde allant de $2.550 \text{ \AA}$ à $2.600 \text{ \AA}$.

L'aspect complexe de ces courbes est difficilement explicable ; cependant le fait que les solutions de N_3H ont une absorption comparable à celle des solutions des azotures, que nous devons considérer comme totalement dissociés en solution, élimine l'hypothèse que l'absorption serait spécifique soit aux molécules N_3H non dissociées, soit aux ions N_3 . Il nous faut donc reconnaître que l'absorption doit dépendre à la fois des molécules et des ions en solution.

Cette application des compteurs à la détermination de l'absorption

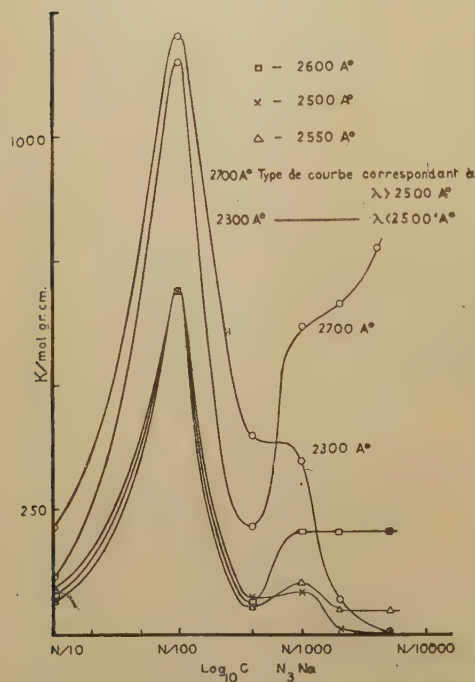


Fig. 2.

donne des résultats remarquablement reproductibles et qui sont totalement indépendants de la sensibilité de la cellule. Effectivement, j'ai contrôlé ce fait moi-même au cours d'une série de mesures grâce à la technique suivante : D'une part, j'ai mesuré l'absorption pour les longueurs d'onde $1.900 \text{ \AA}$, $2.000 \text{ \AA}$, $2.100 \text{ \AA}$, etc..., jusqu'à $2.800 \text{ \AA}$, pour ensuite revenir en arrière en prenant les valeurs pour $2.750 \text{ \AA}$, $2.650 \text{ \AA}$, etc. Comme les différentes valeurs du coefficient d'absorption, K_λ , ainsi déterminées, se placent toujours sur une même courbe, pour une concentration donnée on peut en déduire, premièrement que la solution n'a aucunement changé au cours de l'expérience, ce que l'on pouvait craindre étant donné la sensibilité photo-chimique de ces substances, et deuxièmement que les résultats expérimentaux sont strictement reproductibles. D'autre part, j'ai retrouvé avec

un même dispositif composé d'un autre monochromateur et d'un autre tube de Chalonge et pour une nouvelle série de solutions exactement les mêmes résultats.

Les photocompteurs à CuI-alcool offrent donc un moyen très simple pour déterminer l'absorption d'une façon rigoureuse dans un domaine où l'utilisation de la méthode, photographique est non seulement relativement délicate, mais dans certains cas même impossible. C'est ainsi que pour des solutions de N_3H , comme nous le verrons plus loin, la méthode spectro-photographique classique est inapplicable du fait que l'acide est très sensible à l'influence de la lumière dans ce domaine de longueur d'onde.

Influence de la lumière incidente. — Dans le but de contrôler les résultats obtenus ci-dessus, j'ai également eu recours à la méthode spectro-photographique. J'ai utilisé pour cela un spectrographe Fery, grand modèle, à haute dispersion. Il m'a été impossible d'obtenir de cette manière des résultats qui concordaient avec les précédents, les courbes $K = f(\lambda)$ où λ est la longueur d'onde, ne présentant aucun minimum comme il a été indiqué.

Pensant que ces écarts provenaient d'une influence de la lumière incidente sur la solution, j'ai modifié le premier dispositif décrit de façon à réaliser les mêmes conditions d'éclairement que dans le spectrographe. Ainsi j'ai placé cette fois la cuve d'absorption, contenant la solution à examiner, entre la source de lumière, lampe de Chalonge, et l'entrée du monochromateur et non pas, comme avant, entre le monochromateur et le compteur. La lumière incidente, dans ces conditions, est composée, et non monochromatique comme dans le cas précédent, tout en étant identique à celle utilisée dans le montage spectro-photographique.

Le tableau III donne les valeurs pour le coefficient d'absorption moléculaire d'une solution N_3Na 0,1 n obtenues en illuminant la cuve soit avec de la lumière monochromatique, soit avec de la lumière composée.

TABLEAU III

Longueur d'onde en Å	2350	2400	2450	2500	2550	2600	2650	2700	2750	2800	2850	2900	3000	3100
N_3Na 0,1 n														
Lumière monochromatique	138	96,7	78,3	73,7	69,1	69,5	82,9	111	184	341	184	101	101	101
Lumière composée	921	654	442	342	184	108	101	101	101	101	101	101	101	101

La figure 3 montre que les résultats sont identiques pour les deux méthodes utilisant la lumière composée. Ils sont cependant très différents de ceux obtenus avec de la lumière monochromatique et, à partir de 2.600 Å, l'écart est d'autant plus grand que la longueur d'onde est plus petite.

En ce qui concerne l'acide azothydrique, il a été impossible de faire des mesures soit par la méthode spectro-photographique, soit par la méthode des

compteurs opérant en lumière composée, car l'acide se décompose. En effet, si l'on replace la cuve à la sortie du monochromateur et si l'on ouvre très largement les fentes (0,5 mm.) afin d'avoir une intensité de lumière considérable, il est possible de préciser, grâce au changement dans l'absorption, le domaine de sensibilité photochimique de ces solutions. Celui-ci s'étend de 2.550 ± 50 Å, seuil, vers les plus courtes longueurs d'onde. Il est à noter que ce changement dans l'absorption ne se manifeste qu'à partir d'une exposition de 5 à 10 minutes, dans les conditions expérimentales indiquées, et n'influence nullement l'exactitude des valeurs pour l'absorption des solutions de N_3H citées plus haut, où j'ai opéré avec une ouverture des fentes beaucoup plus petite (0,10 mm.). D'autre part, la méthode de mesure déjà mentionnée permettait de contrôler à tout instant la constance des résultats au cours d'une série de mesures.

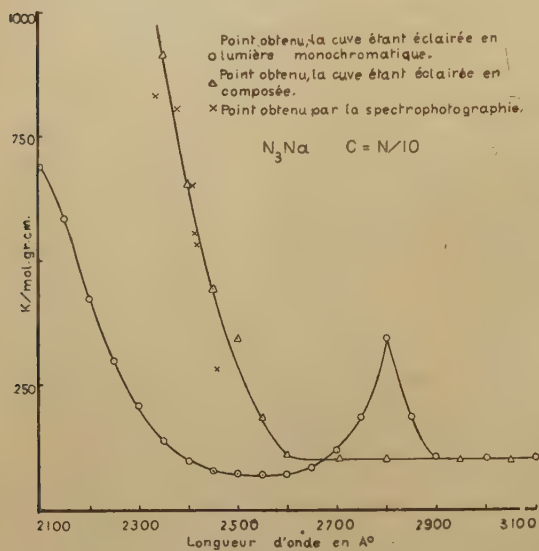


Fig. 3.

Dans le cas des solutions des azotures, même en ouvrant très largement les fentes du monochromateur, comme pour l'acide, je n'ai constaté aucune décomposition, même après une illumination prolongée en utilisant comme source de lumière un tube de Chalonge.

Ce n'est pas la première fois qu'une différence a été remarquée entre les mesures d'absorption faites en lumière monochromatique et celles faites en lumière composée. Ainsi, pour des solutions de nitrates métalliques, MORTON et RIDING⁽³²⁾ qui opéraient en lumière composée ont trouvé des résultats différents de ceux

de von HALBAN⁽³³⁾ obtenus avec de la lumière monochromatique.

Effectivement, à partir de 2.700 Å et vers les plus faibles longueurs d'onde, ces premiers auteurs constatent un accroissement important des valeurs du coefficient d'absorption trouvé par von HALBAN. Cette absorption continue n'est plus spécifique de l'anion NO_3^- , mais dépend également du cation. C'est pour cela qu'ils attribuent cet écart à la formation de ce qu'ils nomment des molécules « quasi activées » produites par un choc triple, suivant la théorie de BORN et FRANCK, entre un cation, un anion, et un quantum de lumière. De telles molécules seraient plus fortement absorbantes à partir de 2.700 Å que les molécules non activées.

Quoi qu'il en soit, ces derniers résultats et les nôtres conduisent aux mêmes conclusions : Les substances de grande sensibilité photochimique peuvent, sous l'influence d'un rayonnement, à partir d'un seuil de longueur d'onde, présenter

soit une prédissociation, soit une activation, soit une fluorescence. Ainsi les valeurs pour l'absorption sont-elles différentes suivant que la lumière excitatrice est monochromatique ou composée.

Absorption des vapeurs d'acide azotique : Influence de la pression. — Si les solutions de N_3H se décomposent très rapidement, comme nous l'avons vu, sous l'influence de la lumière, même de faible intensité, par contre les vapeurs anhydres y sont beaucoup moins sensibles. C'est ainsi qu'il n'est pas possible de mettre en évidence, avec comme source de lumière un tube de Chalonge, une décomposition de ces vapeurs. Ces résultats sont en accord avec ceux de BECKMAN et DICKINSON ⁽²⁵⁾ qui ont montré que le rendement quantique pour la décomposition photochimique des vapeurs de N_3H à partir de $\pm 2.400 \text{ \AA}$ est très petit, 3 molécules par photon, alors que les travaux effectués par BONNEMAY ⁽³⁴⁾ montrent qu'en solution le rendement est infiniment plus grand.

Le dispositif expérimental était le même que celui déjà décrit ; seule la cuve, qui était placée entre la sortie du monochromateur et le compteur, était légèrement modifiée. Elle se composait d'un tube en pyrex d'une longueur de 9 cm. et d'un diamètre de 2,5 cm. aux extrémités parallèles duquel étaient scellées deux plaques de quartz. Deux tubes d'entrée avec robinets reliaient la cuve à une pompe à vide et à un petit ballon contenant de l'acide sulfurique concentré et de l'azoture de sodium. Par ailleurs, un manomètre à mercure permettait de déterminer la pression des vapeurs de N_3H dans la cuve entre 0,1 cm. et 15 cm. Cependant, à cause de la nature explosive des vapeurs de N_3H à l'état anhydre, j'ai rarement travaillé avec une pression plus grande que 10 cm. de mercure.

Le tableau 4 donne les valeurs ainsi obtenues pour le coefficient d'absorption K_λ ; à différentes longueurs d'onde et à différentes pressions, la concentration de l'acide étant exprimée en unités de pression (cm. de mercure).

TABLEAU IV

Pression N_3H en cm.	Longueur d'onde en $\text{\AA}$											
	2000	2100	2150	2200	2250	2300	2350	2400	2450	2500	2600	2750
0,2	420	590	548	363	266	198	152	124	116	138	168	206
1,0	161	202	210	145	77	51	37	33,5	34	41	67	75
2,5	104	140	152	102	62	36	28	29	32	35	39	41
3,0	67	124	150	94	50	26	18	20	23	24	30	30
4,1	39	32	57	44	26	13	10	11	12	15	20	22
8,5	20	27	30	22	11	6	6	6	6	8	10	11

On constate d'après ces chiffres que l'absorption des vapeurs de N_3H passe par un maximum situé entre 2.000 $\text{\AA}$ et 2.200 $\text{\AA}$. On sait par ailleurs ⁽³⁵⁾ que le spectre d'absorption de l'ammoniac présente également un système de bandes s'étendant à partir de 2.200 $\text{\AA}$ à 2.300 $\text{\AA}$ vers les plus faibles longueurs d'onde.

Ces bandes correspondraient à la décomposition de la molécule suivant la réaction



D'un autre côté, les travaux de DAVIES ⁽³⁶⁾ sur la structure de la molécule N_3H , au moyen des spectres infra-rouges, ont montré que la liaison entre l'atome d'hydrogène et celui d'azote est exactement comparable à la liaison existant entre un des trois atomes d'hydrogène et celui d'azote dans la molécule NH_3 .

Nous pouvons donc admettre que la présence d'une bande entre 2.200 Å et 2.100 Å dans le spectre d'absorption de l'acide azothydrique correspond à la rupture de la liaison entre l'azote et l'hydrogène, réaction qui serait déjà précédée à de plus grandes longueurs d'onde par la décomposition de l'acide pour donner de l'azote et le radical imine $>\text{NH}$ ⁽²⁵⁾.

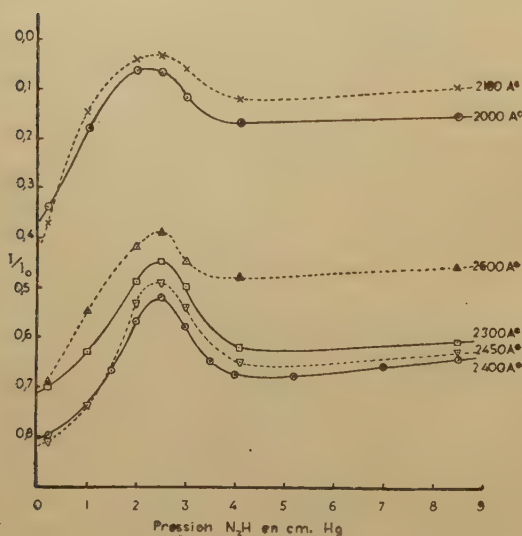


Fig. 4.

Ce maximum se présente également dans le cas des solutions d'azotures, bien que légèrement déplacé vers les plus courtes longueurs d'onde (Tableau II). Dans ces conditions, à cause de l'incertitude occasionnée dans la détermination de l'absorption, du fait de la faible sensibilité du compteur et de la forte absorption du quartz et des solutions à ces longueurs d'onde, ce n'est qu'à la suite des expériences sur les vapeurs de N_3H que mon attention a été attirée sur la généralité du phénomène.

Les courbes de la figure 4 où sont portées les variations I/I_0 , représentant le rapport de l'intensité de lumière sortant de la cuve à celle sortant du monochromateur, en fonction de la pression des vapeurs de N_3H , pour des longueurs d'onde déterminées, font ressortir la manière dont l'absorption passe par un maximum pour une pression de N_3H correspondant à 2,5 cm. de mercure.

D'autre part, le tableau V montre que la variation du rapport de ces intensités peut être donné, pour des pressions entre 1 et 4 cm., par des relations empiriques de la forme :

$$I/I_0 = K_1 - 0,56 [\text{N}_3\text{H}] + 0,11 [\text{N}_3\text{H}]^2$$

où seul K_1 varie avec la longueur d'onde.

Ces résultats conduisent à penser que nous nous trouvons en face de deux effets antagonistes. Aussi le deuxième terme de la relation empirique ci-dessus correspondrait à l'absorption proprement dite des vapeurs de N_3H , alors que le

troisième terme indiquerait une réémission de lumière due à la décomposition ou à une fluorescence des molécules N_3H sous l'influence du rayonnement incident. Nous verrons ultérieurement comment ce deuxième phénomène peut être mis en évidence. Il sera également possible de montrer comment la variation dans l'intensité de l'émission accompagnant l'électrolyse d'une solution d'azoteure au cours de sa neutralisation peut être associée à ce changement apparent dans l'absorption des vapeurs de N_3H .

TABLEAU V

Longueur d'onde en Å	K_1	Pression des vapeurs de N_3H en cm.							
		I/I^0	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
2000	0,48	Calc.	0,30	0,16	0,07	0,03	0,10	0,18	—
		Observé	0,18	0,11	0,06	0,07	0,12	0,16	—
2150	0,59	Calc.	0,27	0,13	0,05	0,01	0,06	0,14	—
		Observé	0,15	0,08	0,04	0,03	0,06	0,10	—
2300	1,17	Calc.	0,71	0,57	0,49	0,45	0,50	0,58	0,70
		Observé	0,63	0,57	0,49	0,45	0,50	0,57	0,62
2400	1,25	Calc.	0,79	0,65	0,57	0,53	0,58	0,66	0,78
		Observé	0,74	0,67	0,57	0,52	0,58	0,65	0,67
2450	1,21	Calc.	0,75	0,61	0,53	0,49	0,54	0,62	0,74
		Observé	0,74	0,62	0,53	0,59	0,54	0,61	0,65
2600	1,11	Calc.	—	0,51	0,43	0,39	0,44	—	—
		Observé	—	0,47	0,42	0,39	0,45	—	—

Influence de certains gaz. — Certains gaz comme l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, l'argon et le protoxyde d'azote ayant une influence considérable sur l'intensité du rayonnement accompagnant l'électrolyse d'une solution d'azoteure, il m'a paru intéressant d'étudier l'effet que pourraient avoir ces gaz sur l'absorption de la lumière ultra-violetle par les vapeurs de l'acide azothydrique.

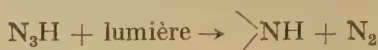
Les mesures ont été faites avec le dispositif déjà décrit, la lumière incidente étant monochromatique. Après avoir introduit dans la cuve à absorption une quantité convenable de N_3H , celle-ci était remplie sous une pression d'une atmosphère avec un des gaz en question. Le tableau VI donne les valeurs du coefficient d'absorption, K_1 , en présence de différents gaz et pour une concentration de N_3H correspondant à 1 cm. de mercure.

TABLEAU VI

Gaz additionné (pression partielle N_3H 1 cm./de Hg)	Longueur d'onde en Å								
	2000	2100	2150	2200	2300	2400	2500	2600	2750
Azote.....	69	86	78	68	41	31	28	28	35
Hydrogène.....	71	108	92	72	42	32	29	30	39
Argon, protoxyde d'azote, néant.....	161	202	210	145	51	34	41	67	74
Oxygène.....	161	240	279	203	61	53	65	71	74
Deux Monochromateurs.									
N'importe quel gaz.	—	—	279	197	71	64	73	77	79

On voit également dans la figure 5, où sont portées en ordonnée les valeurs de $K\lambda$ et en abscisse la longueur d'onde, comment l'absorption des vapeurs de N_3H semble diminuer en présence d'azote et d'hydrogène, alors que l'oxygène aurait un effet inverse, et l'argon et le protoxyde d'azote seraient sans influence.

Ces résultats ne s'expliquent que si l'on admet l'hypothèse formulée plus haut qui postule, soit une décomposition, soit une fluorescence des vapeurs de N_3H sous l'influence de la lumière incidente. Effectivement, on sait, comme l'ont montré BECKMAN et DICKINSON (25) que les vapeurs anhydres de l'acide azothydrique se décomposent à partir de 2.400 Å, probablement de la manière suivante :



le radical imine participant à des réactions secondaires pour donner de l'hydrazine, de l'ammoniac et de l'azote. Aussi n'est-il pas illogique de considérer qu'au cours de cette réaction il y a possibilité de libération d'azote activé électroniquement, qui, comme nous l'avons vu, peut, par désactivation et passage à l'état normal, donner lieu à une émission d'un rayonnement ultra-violet.

Par ailleurs, nous devons admettre, en raison de nos résultats, que l'azote et l'hydrogène facilitent par leur présence la réaction photogénique émettrice, alors que l'oxygène agit comme inhibiteur. Il est impos-

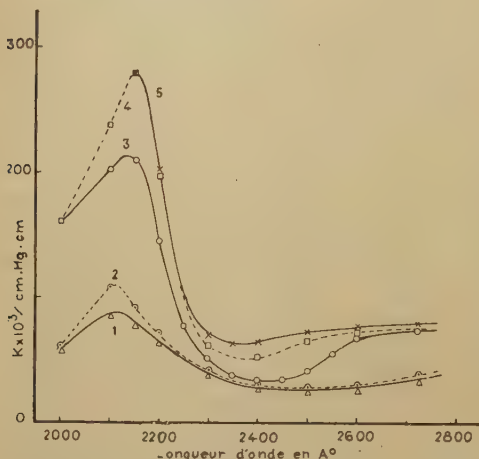


Fig. 5 — Absorption optique des vapeurs de N_3H à une pression partielle de 1 cm de mercure en présence d'une atmosphère de N_2 (courbe 1), de H_2 (courbe 2), de N_2O , d'Ar ou seul (courbe 3) et d' O_2 (courbe 4). Courbe 5. Valeurs obtenues avec deux monochromateurs.

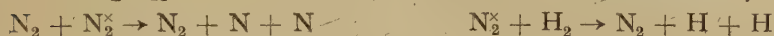
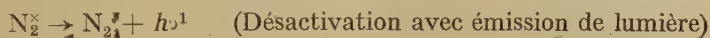
sible d'imaginer que ces gaz, qui sont sans action directe sur l'acide azothydrique, et qui ne sont aucunement absorbants dans le domaine étudié, puissent en quoi que ce soit modifier l'absorption proprement dite de ces vapeurs.

Si ces hypothèses sont correctes, les résultats obtenus jusqu'ici pour l'absorption des vapeurs de N_3H sont plutôt apparents que réels, car il est évident que, malgré le fait que la cuve soit illuminée par de la lumière monochromatique d'une longueur d'onde bien déterminée, celle-ci ne l'est plus nécessairement à la sortie. Le compteur n'ayant pas la même sensibilité spectrale pour toutes les longueurs d'onde, il est donc possible d'enregistrer une augmentation, même assez considérable, dans le nombre des décharges, qui serait due à de la lumière sortant de la cuve d'une autre longueur d'onde que la lumière excitatrice, et qui se trouverait dans un domaine de plus grande sensibilité du compteur. En accord avec ce raisonnement, on constate dans la figure 5 que toutes les courbes se rapprochent très nettement vers 2.300 Å, point de sensibilité maximum du compteur ; alors que les plus grandes différences se trouvent dans les domaines de faible sensibilité du compte-photons.

Si l'on place maintenant un deuxième monochromateur entre la sortie et la cuve et le compteur, on obtient les résultats donnés dans le tableau VI et la courbe 5 de la figure 5. Ces valeurs correspondent à la véritable absorption des vapeurs de N_3H car, d'une part la lumière qui tombe sur le compteur est dans ces conditions exactement de la même longueur d'onde que celle illuminant la cuve, et d'autre part l'intensité de la lumière réémise est si faible par rapport à la lumière excitatrice, qu'elle peut être complètement négligée.

L'expérience montre que ces résultats sont complètement indépendants de la présence d'un gaz étranger, tant l'azote que l'oxygène, et que l'absorption est plus forte que ne le laissaient entrevoir les données précédentes. On peut également constater que si l'oxygène agit comme inhibiteur sur la réaction photogénique émettrice, celle-ci a lieu néanmoins, en présence de ce gaz, mais d'une façon très réduite.

Cet ensemble de faits conduit à penser que l'azote et l'hydrogène, éléments constitutifs de la molécule N_3H , doivent agir sur la réaction photogénique soit par la création d'un état de résonance entre les molécules, soit par une ramification des chaînes. Si l'on considère que l'azote activé électroniquement, N_2^x contient suffisamment d'énergie, 250 K. cal. ⁽¹⁹⁾, pour dissocier l'azote moléculaire, — 200 K.cal. ⁽³⁷⁾, et l'hydrogène, —112 K. cal. ⁽³⁸⁾, nous pouvons imaginer la ramification des chaînes schématiquement de la manière suivante :



D'un autre côté, l'oxygène avec une chaleur de dissociation de — 108 K. cal. ⁽³⁹⁾ agirait comme inhibiteur par une rupture des chaînes due à la formation du protoxyde d'azote sans émission de lumière :



J'ai essayé de mettre directement en évidence cette réémission de lumière en illuminant la cuve avec de la lumière monochromatique de longueur d'onde inférieure au seuil photochimique (2.400 Å.) d'une grande intensité et en plaçant un monochromateur entre la sortie de la cuve et le compteur photo-électrique. En me plaçant, grâce à ce monochromateur, dans un autre domaine de longueur d'onde que celui de la lumière excitatrice, j'espérais pouvoir enregistrer une augmentation dans le nombre de décharges du compteur, qui correspondrait à la lumière réémise. Malheureusement, malgré de nombreux essais il n'a pas été possible d'obtenir des résultats positifs à cause de l'absorption considérable du monochromateur. Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus sur l'absorption sont suffisamment concluants pour confirmer nos hypothèses.

Un raisonnement semblable en ce qui concerne la décomposition de la molé-

cule N_3H et l'ion N_3^- , en solution, sous l'influence de la lumière, expliquerait la différence entre les résultats obtenus pour l'absorption de ces solutions avec un et deux monochromateurs.

Les courbes de la figure 6, où sont portés les coefficients moléculaires d'absorption, K_λ , en fonction de la longueur d'onde pour une solution N_3H ou N_3Na , N_3K , N_3Li , $n/5.000$, donnés par ces deux méthodes d'opération, montrent que, dans le cas des solutions, les courbes ont une forme analogue à celles en

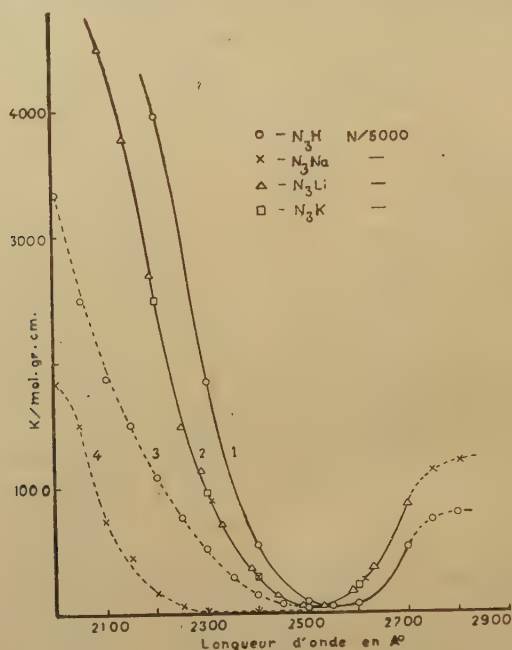


Fig. 6.

Courbes 1 et 2. — Valeurs obtenues avec deux monochromateurs.

Courbes 3 et 4. — Valeurs obtenues avec un monochromateur.

phase gazeuse, et que les valeurs absolues de l'absorption (Tableau VII) obtenues avec deux monochromateurs, sont plus fortes que celles obtenues avec un monochromateur (Tableaux VII et II).

TABLEAU VII

Solution	Longueur d'onde en Å											
	2100	2150	2200	2250	2300	2350	2400	2450	2500	2550	2600	2700
$n/1000$ N_3Na , N_3K , N_3Li	—	—	—	—	—	—	783	484	336	235	207	617
$n/5000$ N_3Na , N_3K , N_3Li	4390	3620	2490	1490	944	560	299	105	54	46	207	852
$n/5000$ N_3H	—	—	3960	3050	1940	1030	530	245	69	23	69	507

Le phénomène de réémission ne serait donc pas spécifique de la décomposition photochimique de la molécule N_3H en phase gazeuse, mais également de la molécule en solution et même de l'ion N_3^- . On remarque aussi que le seuil de décomposition de ces solutions se trouverait, conformément aux résultats cités plus haut, à 2.550 Å.

INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU COURANT ET DE LA TENSION

Lorsque l'on étudie la manière dont varie le nombre de décharges ΔN , enregistrées par un compteur durant l'électrolyse d'une solution d'un azoture, par unité de temps, en fonction de l'intensité moyenne, I , du courant d'électrolyse et de la tension appliquée, V , ou plus exactement du potentiel de l'anode par rapport à une électrode de référence, ($\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2\text{-KCl}$ saturé), on observe, aux erreurs d'expérience près, que ces facteurs obéissent à une loi de la forme :

$$\Delta N = K I e^{bV}$$

où K et b sont des constantes pour des conditions déterminées. Signalons, par exemple, que K dépendra entre autres facteurs de la sensibilité absolue du compteur alors que b en sera indépendant. Nous verrons ultérieurement comment ces deux paramètres varient avec la température, le pH de l'électrolyte, la présence de certains sels en solution, et l'atmosphère gazeuse au voisinage de l'électrode.

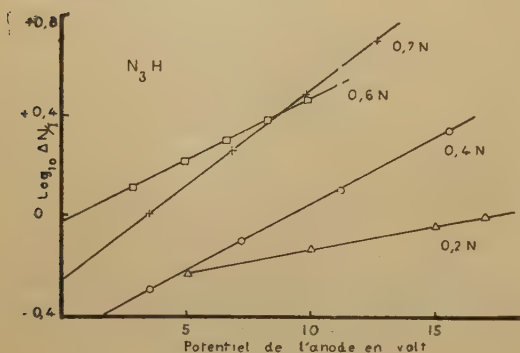


Fig. 7.

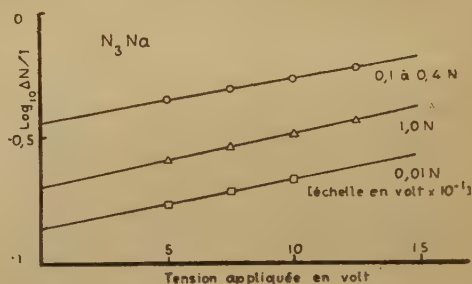


Fig. 8.

Les figures 7 et 8 et le tableau VIII donnent les résultats de quelques-unes des très nombreuses expériences vérifiant cette relation, obtenus dans différentes conditions de température, de sensibilité de la cellule, de surface de l'anode, etc., dans le cas des solutions de N_3H . Pour les trois solutions N_3Na , N_3Li , et N_3K $0,1 n$ les conditions étaient identiques, mais différentes de celles réalisées dans une autre série de mesures pour des solutions en N_3Na allant de $0,01 n$ à $1,0 n$. et $n/1.000$ en NaOH . Cette dernière précaution était nécessaire pour maintenir le pH approximativement constant.

On constate d'après ces résultats que pour des solutions de N_3H entre $0,2$ et $0,7$ et N_3Na entre $0,01$ et $1,0 n$, ainsi que pour des solutions de N_3K et N_3Li , et pour des intensités du courant entre 10 et 500 milliampères, la loi énoncée est rigoureusement vérifiée.

TABLEAU VIII

Solution électrolysée	Tension aux bornes	Potentiel de l'anode V	Intensité du courant I	Nombre de décharges ΔN	$\log_{10} \Delta N/I$	b calculé
N_3H 0,7 n	5 volt	3,46 volt	10 m. a.	10	0	0,077
	9,5	6,83	20	37	0,26	0,075
	16,0	9,76	40	121	0,48	0,079
	21,0	12,16	60	292	0,70	0,077
N_3H 0,6 n	4,0	2,73	10	13	0,11	0,050
	8,0	4,95	20	33	0,22	0,049
	10,5	6,59	30	60	0,30	0,049
	13,5	8,21	40	96	0,38	0,050
	17,0	9,8	60	174	0,46	0,050
N_3H 0,4 n	5,0	3,54	10	6	— 0,3	0,055
	8,0	7,16	20	16	— 0,1	0,050
	15,0	11,2	40	50	+ 0,1	0,056
	21,0	15,5	60	130	+ 0,34	0,054
N_3H 0,2 n	10,0		6,8	5	— 0,13	0,018
	15		13	12	— 0,04	0,017
	20		20	24	+ 0,06	0,017
N_3Na 0,1 n	3		16,5	6	— 0,440	0,032
	10		57	30	— 0,279	0,032
	16		100	81	— 0,093	0,031
	22		180	225	+ 0,097	0,032
N_3K 0,1 n	5		16,5	6	— 0,440	0,032
	11		57	30	— 0,279	0,032
	16		100	81	— 0,093	0,031
	22		170	213	+ 0,098	0,032
N_3Li 0,1 n	5		16,5	6	— 0,440	0,032
	10		55	29	— 0,279	0,032
	14		100	70	— 0,155	0,031
	19		170	171	+ 0,003	0,032
N_3Na 1,0 n	5		150	39	— 0,59	0,020
	7,5		320	88	— 0,54	0,020
	10,0		480	153	— 0,49	0,020
	12,5		660	240	— 0,44	0,020
N_3Na 0,4 n	5		60	27	— 0,35	0,016
	7,5		130	63	— 0,31	0,016
	10,0		260	137	— 0,27	0,016
	12,5		390	229	— 0,23	0,016
N_3Na 0,1 n	5		20	9	— 0,35	0,016
	7,5		38	19	— 0,31	0,016
	10,0		64	35	— 0,27	0,016
	12,5		80	47	— 0,25	0,016
N_3Na 0,01 n	50		42	7	— 0,77	0,002
	75		52	10	— 0,72	0,002
	100		230	49	— 0,67	0,002

On remarque en outre que la valeur de b qui est toujours très petite mais invariablement positive pour ces solutions, varie relativement peu avec la concentration, bien que montrant une diminution systématique lorsque la concentration en ions N_3^- décroît. Dans le cas de l'acide, la faible conductibilité de ses solutions rend impossible une telle série de mesures. D'autre part, si l'on ajoute un électrolyte indifférent pour diminuer la résistance de la solution de l'acide tel que le chlorure de sodium qui n'a aucune influence sur la réaction photogénique lorsque présent en petite quantité, à une certaine limite inférieure de la concentration en N_3H , les ions Cl^- sont déchargés de préférence aux ions N_3^- , et toute émission, si faible soit-elle, disparaît.

On retrouve donc dans le cas de l'électrolyse des solutions de N_3H et de ses sels solubles une relation qui est identique à celle qui a été antérieurement vérifiée ⁽⁵⁾ pour la polarisation anodique de certains métaux, comme l'aluminium et le tantale en particulier.

Ces faits ne se prêtent pas à une interprétation simple, mais l'influence du potentiel sur l'intensité de l'émission conduit à penser que l'activation des ions N_3^- par le champ électrique au voisinage de l'anode, sous forme d'énergie cinétique, doit intervenir dans l'énergie d'activation du radical formé à la décharge, celui-ci pouvant probablement ultérieurement participer à des réactions secondaires photogéniques.

En effet, il est possible de déduire théoriquement cette relation si l'on admet les deux postulats suivants : 1° Seuls les radicaux N_3^- qui ont une énergie d'activation supérieure à une certaine valeur, w_0 , peuvent réagir pour donner lieu par la suite, en passant par l'intermédiaire de l'azote actif, à une luminescence. Les autres radicaux N_3^- n'ayant pas cette énergie d'activation se décomposeraient alors avec dégagement de chaleur et sans émission de photons ; 2° Une fraction de l'énergie cinétique acquise par l'ion N_3^- au cours de sa décharge peut être transférée au radical. Ce raisonnement est analogue à celui fait par R. AUDUBERT ⁽³¹⁾ pour expliquer les phénomènes de décharge d'un ion, avec la différence que j'ai postulé ici que le radical, une fois déchargé, peut retenir une partie de l'énergie acquise par l'ion.

En tenant compte de la première de ces deux hypothèses, nous pouvons représenter schématiquement les réactions à l'anode par les équations suivantes, où N_3^x représente les radicaux N_3^- qui ont une énergie suffisante pour pouvoir participer aux réactions secondaires qui conduisent à la libération de l'azote actif, N_2^x ; θ un électron, Q la chaleur dégagée, et X une molécule quelconque mais vraisemblablement H_2O .



Désignons maintenant par w_0 l'énergie d'activation de la réaction IIa rapportée à un ion-gramme, et par V la différence de potentiel entre l'électrode et le liquide. En admettant que seulement une fraction $B\mathcal{F}V$ de l'énergie cinétique $\mathcal{F}V$, où $\mathcal{F}$ est la charge d'un ion-gramme, puisse être transférée au radical en se

retranchant ainsi de l'énergie d'activation, le nombre, N , de radicaux pouvant participer à cette réaction est donné par :

$$N = k[N_3]e^{-\frac{w_0 - 1/2FV}{RT}}$$

où R , T représentent respectivement la constante des gaz parfaits et la température absolue, et $[N_3]$ le nombre de radicaux N_3 libérés à l'anode par unité de temps. Comme $[N_3]$ est proportionnel à l'intensité I du courant électrolytique, et que de même N est proportionnel à l'intensité de la lumière émise, nous pouvons écrire cette équation sous la forme :

$$\Delta N = k'Ie^{-\frac{w_0 - B_0FV}{RT}}$$

ou

$$\Delta N = KIe^{bV}$$

où ΔN représente le nombre de décharges enregistrées par le compteur par unité de temps (*).

Il est possible ici de se demander ce que devient, dans la réaction de IIb, l'énergie considérable, libérée sous forme de lumière dans les réactions IIa et IIIa. Cette question est d'autant plus frappante que le nombre de radicaux donnant lieu à une émission de photons est infiniment petit par rapport à la totalité des ions déchargés à l'anode. (Voir chapitre sur le rendement radiochimique).

Signalons cependant que, même si toute cette énergie est transformée en chaleur, la quantité dégagée serait néanmoins beaucoup plus petite que celle libérée par le passage du courant à travers des solutions telles que celles utilisées dans ces travaux. En effet, il est possible de calculer que dans ces conditions l'effet Joule est au moins dix fois plus grand que celui dû à la décomposition des radicaux déchargés à l'électrode.

Par ailleurs, toute l'énergie contenue dans le radical N_3 n'est pas forcément transformée en chaleur. On sait, à partir du seuil de décomposition photochimique (2550 Å) que le maximum d'énergie nécessaire pour décomposer l'acide

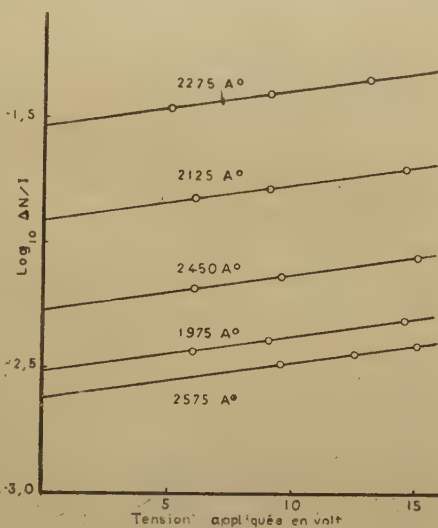


Fig. 9.

(*) Il ne faut pas confondre la valeur de w_0 avec celle de W donnée par R. AUDUBERT, cette dernière représentant l'énergie nécessaire pour qu'un ion puisse se décharger à l'électrode. De même le coefficient de transmission de l'énergie cinétique α d'AUDUBERT n'est pas nécessairement le même que notre terme B .

azothydrique doit être de l'ordre de 110 K. cal. Une quantité de chaleur équivalente devra donc être soustraite de la chaleur interne du radical, en admettant que l'énergie nécessaire pour effectuer la rupture dans le radical N_3 soit la même que dans le cas de l'acide. L'énergie libérée sous forme de chaleur serait ainsi moins considérable qu'on ne pourrait être tenté de le croire, tout en étant beaucoup plus petite que celle due à l'effet Joule.

Si l'on construit les courbes $\text{Log } \frac{\Delta N_\lambda}{I} = f(V)$ où ΔN_λ représente le nombre de décharges enregistrées par un compteur uniquement pour la longueur d'onde correspondant à une des bandes du spectre d'émission, on obtient une série de droites qui sont parallèles les unes aux autres (Fig. 9).

Ces résultats ont été obtenus avec un montage identique à celui utilisé pour déterminer le spectre de l'émission. Cependant, comme il ne s'agissait pas ici de déterminer avec exactitude la position des bandes, les fentes du monochromateur étaient plus largement ouvertes, de façon à réaliser une augmentation dans le nombre de décharges, à la sortie, suffisamment grande pour donner un certain degré de certitude aux résultats.

La valeur de b est donc parfaitement constante pour chacune des cinq bandes, alors que celle de K varie très nettement. Comme cette dernière dépend à la fois de la sensibilité absolue du compteur et de l'intensité de chaque bande, il n'est pas surprenant de constater ces différences.

On retrouve ainsi pour chaque bande la relation globale $\Delta N = K I e^{bV}$, dans laquelle intervient, comme nous l'avons vu, l'énergie d'activation du radical N_3 . Ce résultat nous fournit la preuve que les bandes identifiées dans le spectre d'émission ne sont pas dues à des réactions indépendantes, mais proviennent de la désactivation de molécules excitées à un même niveau énergétique, qui sont vraisemblablement celles de l'azote activé électroniquement présentes dans les radicaux N_3 .

INFLUENCE DU pH DE L'ÉLECTROLYTE

Lors de quelques-unes des premières expériences faites sur l'étude du rayonnement ultra-violet accompagnant l'électrolyse d'une solution d'acide azothydrique, j'ai constaté que la neutralisation de l'électrolyte avait une influence considérable sur l'intensité de la lumière émise. Ainsi, durant l'électrolyse d'une solution de N_3H , sans diaphragme poreux, on trouve que le nombre de décharges enregistrées par le compteur diminue progressivement avec la durée du passage du courant. De même le terme b dans la relation $\Delta N = K I e^{bV}$ devient plus petit ou même négatif après un certain laps de temps. On sait par ailleurs que dans ces conditions la réduction de l'acide à la cathode par l'hydrogène naissant donne lieu à la formation d'ammoniaque, d'où neutralisation graduelle de la solution.

Reprenant ces expériences dans des conditions mieux définies, j'ai trouvé que si l'on électrolyse, avec un diaphragme, une solution acide à laquelle a été ajoutée une quantité suffisante d'une solution de soude, pour neutraliser successivement un quart, la moitié, les trois quarts et complètement l'électrolyte autour de l'anode, la valeur de b devient négative pour des solutions approximativement $1/2$ à $3/4$ neutralisées, pour redevenir positive dans le cas d'une solution d'azoture de sodium.

Cette manière de procéder ne permettant pas encore d'obtenir le nombre de points nécessaires pour construire des courbes représentant la variation des facteurs b et K en fonction du nombre de cc. de soude ajoutés ou du pH, j'ai effectué l'expérience de la manière suivante :

Une quantité donnée d'une solution de N_3H , dont le titre était exactement connu, a été progressivement neutralisée par une solution de soude 5 à 10 fois plus concentrée, pour éviter un changement considérable dans la concentration totale de l'acide. Des mesures de l'intensité du rayonnement ont été faites après chaque addition de soude, en ajustant la tension appliquée de manière à maintenir celle-ci toujours à une valeur constante. Les résultats obtenus permettent de tracer une courbe donnant le rapport du nombre de décharges, ΔN , à l'intensité du courant, I , en fonction du nombre de cc. de soude ajoutés, pour un voltage déterminé. Une série de telles courbes (fig. 10), effectuées à différentes tensions, permet d'atteindre en dernière analyse les valeurs de b et de K suivant le pH de l'électrolyte autour de l'anode.

Soit ΔN_0 le nombre de décharges enregistrées dans une minute par un compteur au cours de l'électrolyse d'une solution de N_3H , avec une intensité de courant I_0 , et sous une tension V , b_0 et K_0 , les deux constantes, nous aurons $\Delta N_0 / I_0 = K_0 e^{b_0 V}$. Si maintenant ΔN_x , I_x , K_x , b_x sont les valeurs correspon-

dantes après une addition de x cc. de soude, pour une même tension V nous aurons :

$$\frac{\Delta N_x}{I_x} \cdot \frac{I_0}{\Delta N_0} = \frac{K_x}{K_0} e^{V(b_x - b_0)}$$

A partir de deux équations analogues obtenues pour différentes valeurs de V à des points d'égale neutralisation, il est possible d'éliminer K et de calculer les valeurs de $b_x - b_0$, qui sont indépendantes de la sensibilité absolue du compteur.

D'un autre côté, la connaissance de b_0 , donnée par la pente de la droite $\log$

$\Delta N/I = \log K + bV$, pour la solution initiale, permet d'atteindre toutes les autres valeurs de b_x . D'une manière analogue, il est possible de calculer les valeurs numériques de K au cours de la neutralisation. Celles-ci dépendront cependant de la sensibilité du compteur et varieront d'un compte-photons à l'autre.

Par ailleurs, la détermination du pH de l'électrolyte, avec une électrode à verre, après chaque addition de soude, donne l'acidité de la solution autour de l'anode à tout instant.

Le tableau IX montre les résultats obtenus pour 50 cc. d'une solution 0,20 n en N_3H , neutralisée par une solution 1,0 n $NaOH$, pour trois tensions différentes. On voit que l'accord entre

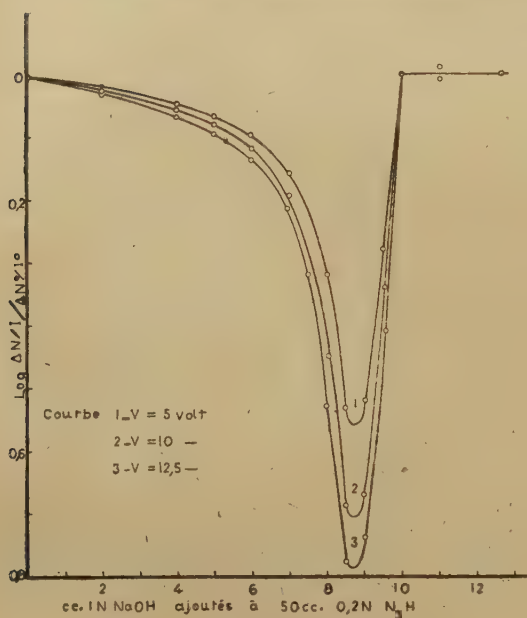


Fig. 10.

les différentes valeurs de b et de K est suffisamment bon pour nous permettre de déterminer la moyenne de ces valeurs avec un certain degré d'exactitude.

Dans le but de confirmer ces résultats, j'ai également effectué la neutralisation inverse en partant d'une solution de N_3Na à laquelle était ajouté de l'acide chlorhydrique. Les résultats étaient identiques, si ce n'est une légère diminution dans la valeur finale de ΔN , pour une solution complètement neutralisée par rapport à la solution de N_3Na . On voit d'après les courbes de la figure 10 que l'émission est exactement la même, dans les mêmes conditions, pour une solution de N_3H et pour une solution de N_3Na . L'effet contraire en présence de HCl est sans doute dû au fait que les ions Cl^- sont assez fortement absorbants dans le domaine de longueur d'onde considéré, et qu'ils augmentent ainsi l'absorption déjà considérable de la couche de liquide autour de l'anode. A vrai dire, celle-ci étant si mince, son absorption pourrait paraître négligeable ; mais ceci n'est

nullement le cas, et nous aurons l'occasion de montrer comment la présence de certains sels en solution, dont les ions sont très fortement absorbants, peut influencer l'émission, mesurée par un compteur.

Afin d'élucider l'influence du pH sur le rayonnement émis, j'ai cherché à vérifier si la diminution de l'intensité n'était pas due à une modification profonde dans le spectre du rayonnement. (Variation dans la position des bandes ou de leurs intensités relatives).

TABLEAU IX

Cc. NaOH ajoutés	pH	$b_x - b_0$	$b_x - b_0$	$b_x - b_0$	b	$\log \frac{K_x}{K_0}$	$\log \frac{K_x}{K_0}$	$\log \frac{K_x}{K_0}$	$\log K_0$	K
0	2,2	-0,0	0	0	+ 0,018	0	0	0	-0,315	0,484
2	2,8	-0,00	-0,00	-0,00	+ 0,018	-0,023	-0,023	-0,026	-0,338	0,459
4	2,35	-0,005	-0,004	-0,003	+ 0,014	-0,025	-0,018	-0,020	-0,336	0,458
5	3,45	-0,005	-0,007	-0,003	+ 0,013	-0,041	-0,030	-0,030	-0,343	0,447
6	3,6	-0,005	-0,010	-0,005	+ 0,011	-0,063	-0,053	-0,048	-0,365	0,431
7	3,75	-0,012	-0,009	-0,009	+ 0,008	-0,096	-0,028	-0,030	-0,367	0,420
8	3,9	-0,031	-0,028	-0,026	- 0,010	-0,080	-0,171	-0,178	-0,458	0,348
8,5	4,2	-0,032	-0,033	-0,032	- 0,014	-0,39	-0,41	-0,43	-0,725	0,221
9	4,6	-0,028	-0,028	-0,028	- 0,010	-0,384	-0,386	-0,386	-0,701	0,199
9,5	5,1	-0,013	-0,013	-0,012	+ 0,005	-0,186	-0,156	-0,175	-0,487	0,326
10	10,0	0	0	0	+ 0,018	0	0	0	-0,315	0,484
11	11,6	0	0	0	+ 0,018	0	0	0	-0,315	0,486
15	12,0	0	0	0	+ 0,018	0	0	0	-0,315	0,484

L'expérience suivante montre que ceci n'est pas le cas : une solution d'azoture ou d'acide azothydrique était électrolysée, à une intensité de courant et à une tension données, et le rayonnement mesuré au moyen d'un compteur placé à une distance déterminée de l'anode. Une cuve à absorption contenant une solution NaCl $n/1.000$, dont on connaît l'absorption, était maintenant intercalée entre l'anode et le compteur, et l'intensité de l'émission de nouveau mesurée. Le rapport des nombres de décharges enregistrées par le compteur, avec et sans la cuve, donne le coefficient moyen d'absorption de la cuve, pour le rayonnement émis. Cette valeur était de nouveau déterminée de la même façon après avoir ajouté suffisamment de HCl pour une solution d'azoture, ou de NaOH pour une solution d'acide, de manière à ramener le pH de l'électrolyte dans le domaine du minimum d'émission. Un déplacement quelconque dans la position des bandes du spectre ou de leur intensité relative, entraînerait forcément un changement dans le coefficient d'absorption ainsi mesuré. Les résultats obtenus étant identiques dans les deux cas, nous pouvons considérer que le spectre n'a subi aucune modification au cours de la neutralisation et que le mécanisme d'émission doit être le même.

Il n'est pas très facile de comprendre l'influence que peut avoir la concentration des ions OH^- en solution sur l'émission d'un rayonnement ultra-violet, qui est très probablement dû à la désactivation de la molécule N_2^* activée électroniquement, libérée au cours de la décharge des ions N_3^- sur l'anode. Cependant la forme des courbes $K = f(\text{pH})$ et $b = f(\text{pH})$ (fig. 11), conduit à penser que la

variation de ces deux constantes doit être en quelque sorte liée au changement du pouvoir tampon de l'électrolyte.

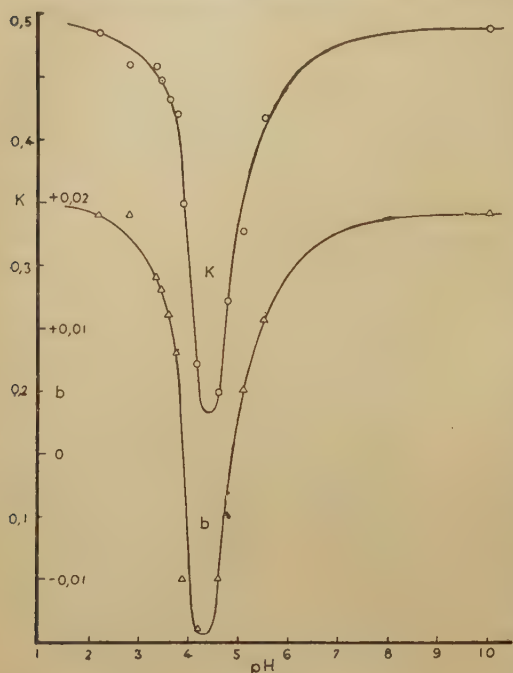


Fig. 11.

liant le nombre de décharges à l'intensité du courant et à la tension aux bornes des électrodes de la manière suivante :

$$\frac{\Delta N}{I} = K_0(1 - c\beta)e^{b_0(1-x\beta)V}$$

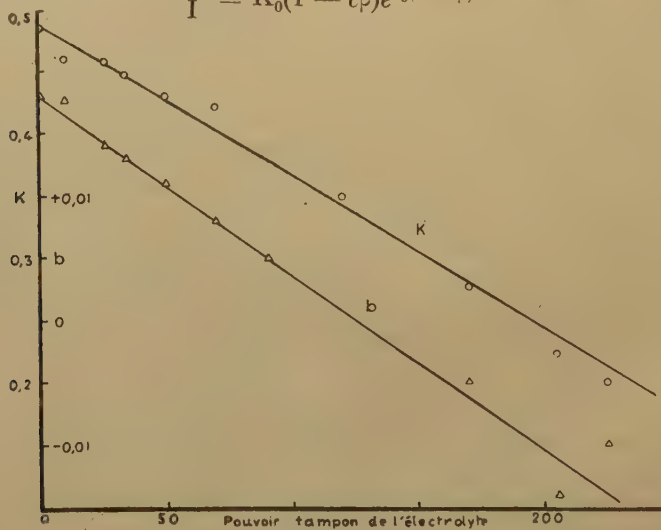


Fig. 12.

On sait que le pouvoir tampon, β , d'une telle solution d'un acide faible est défini par le

$$\text{rapport } \beta = 2,303 \cdot \frac{a \cdot k[H^+]}{(k + [H^+])^2}$$

ou, ce qui revient au même

$$\beta = \frac{2,303}{a} [N_3H] [N_3^-] \text{ où } k \text{ est la}$$

constante de dissociation de l'acide azothydrique, $2,8 \times 10^{-5}$ ⁽⁴⁰⁾, a , la concentration totale de l'acide faible et de son sel, $[N_3H]$ la concentration de l'acide non dissocié, et $[N_3^-]$ la concentration des ions en solution. Si l'on trace maintenant une courbe portant en abscisse les valeurs de β , et en ordonnée celles de K ou de b pour un pH correspondant, on obtient, ainsi que le montre la figure 12, des points qui se placent sur une droite. Nous pouvons ainsi écrire, la relation

où β représente le pouvoir tampon de la solution et c et x deux constantes. Une telle relation tient compte de tout le phénomène d'émission au cours de la neutralisation.

Variation du facteur K avec le pH. — Considérons maintenant la variation de K. Nous avons vu que nous pouvions exprimer celle-ci sous la forme empirique :

$$K = K_0 - K_1[N_3H] + K_2[N_3H]^2$$

où $[N_3H]$ est la concentration de l'acide non dissocié en solution.

L'analogie entre cette relation et les équations empiriques exprimant les variations de l'absorption des vapeurs de N_3H avec la pression suggère immédiatement que le facteur K doit être associé à l'absorption par les vapeurs de N_3H , toujours en présence au-dessus des solutions acides et même des solutions d'azotures. Ceci est d'autant plus probable qu'à l'équilibre la pression de ces vapeurs immédiatement au voisinage de la solution doit être directement proportionnelle à la concentration de l'acide non dissocié en solution. Cette hypothèse est confirmée par les deux expériences suivantes :

La première consistait à mesurer l'intensité du rayonnement émis au cours de l'électrolyse d'une solution d'azoture dans différentes directions au-dessus de la surface libre du liquide, mais pour une même distance entre l'anode et la cathode du compteur. Le tableau X montre que ces intensités sont les mêmes, aux erreurs d'expérience près, dans toutes les directions et à des distances assez grandes de l'anode. Il est donc évident que si malgré tout la source de l'émission doit être considérée comme la surface de contact solution-électrode, néanmoins une fraction de la réaction photogénique doit se faire en phase gazeuse. Cette dernière réaction se propagerait même jusqu'à des distances assez importantes. Nous aurons l'occasion d'étudier dans un autre chapitre l'influence de certains gaz, tels que l'azote, l'hydrogène et l'oxygène, sur cette réaction, dont dépend uniquement le facteur K dans la relation énoncée.

TABLEAU. X

Distance entre l'anode et la cathode	Direction du compteur par rapport au plan de l'anode	Nombre de décharges enregistrées par le compteur
40 cm.	90°	30 $\pm$ 4
	45°	30 $\pm$ 3
	0°	30 $\pm$ 5
30 cm.	90°	42 $\pm$ 4
	45°	42 $\pm$ 3
	0°	42 $\pm$ 4
20 cm.	90°	87 $\pm$ 5
	45°	90 $\pm$ 8
	0°	88 $\pm$ 6

La deuxième expérience comprenait une série de mesures effectuées, pour des solutions de N_3H au cours de leur neutralisation par de la soude, ou inversement de l'azoture par du HCl , en disposant le compte-photons à deux distances bien définies de l'anode, 9,5 et 6,5 cm. par exemple. Le rapport du nombre de décharges à ces deux distances, $\Delta N_{6,5}$, et $\Delta N_{9,5}$, donne approximativement l'absorption de la couche gazeuse entre ces deux points pour le rayonnement émis. La courbe $\Delta N_{9,5}/\Delta N_{6,5}$ en fonction du pH ou du nombre de cc. de soude ajoutés (figure 13) est exactement semblable, à une constante près, à celle représentant la variation de K .

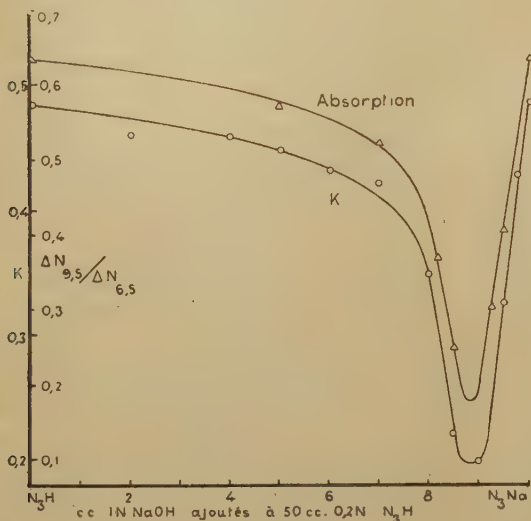


Fig. 13.

On retrouve ainsi pour l'absorption des vapeurs de N_3H , au voisinage de l'anode, une relation comparable à celle vérifiée pour chaque longueur d'onde, par la méthode d'absorption. Ces résultats confirment l'hypothèse faite alors concernant la possibilité d'une réaction photogénique donnant lieu à une émission de lumière, car dans le cas de l'électrolyse il semble certain que nous avons affaire à une réaction émettrice dépendant de la concentration des vapeurs de N_3H .

Ces faits seraient déjà assez concluants même s'ils n'étaient pas confirmés par

d'autres résultats. Si, par un moyen ou un autre, tel un léger courant d'air, l'équilibre de la couche gazeuse au voisinage de l'anode est détruit, l'intensité lumineuse enregistrée par le compteur diminue pour, de nouveau, augmenter jusqu'à une valeur constante une fois l'équilibre rétabli. Ceci montre que nous ne pouvons pas envisager ici une simple absorption, car dans ce cas l'émission devrait augmenter et non pas diminuer avec la disparition des vapeurs de N_3H , alors que nous constatons l'inverse. D'autre part, la concentration de l'acide en solution ne passant jamais par un minimum en fonction du pH de cette solution, il serait impossible d'expliquer les variations de K par un simple phénomène d'absorption.

Il ressort très nettement de ces données que les phénomènes lumineux accompagnant l'électrolyse d'une solution d'azoture ou d'acide azothydrique, peuvent se diviser en deux groupes. Les uns, ayant leur source à l'anode même, dépendraient, comme nous l'avons vu, de la tension, de l'intensité du courant et du pH de la solution, alors que les autres dépendraient uniquement de la constitution de l'atmosphère gazeuse au voisinage de l'électrode.

Variation de b avec le pH. — Alors que la variation de K s'explique d'une façon satisfaisante, celle de la fraction b de l'énergie cinétique, transférable de l'ion au radical, est beaucoup plus difficile à interpréter. Ceci est dû au fait qu'il est totalement impossible d'envisager une valeur négative pour ce facteur. Il est donc évident que l'hypothèse formulée jusqu'ici ne saisit pas les faits dans leur ensemble, et répond seulement à un cas particulier.

Nous avons admis en première approximation qu'il était possible de confondre la chute de tension entre l'électrode et la solution, dont le champ agirait sur les ions au cours de leur décharge pour leur donner une certaine énergie cinétique transférable au radical, avec le potentiel de l'anode V , mesuré par rapport à une électrode de référence ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-KCl}$ saturé). Cette manière d'envisager le phénomène n'est peut-être pas très rigoureuse.

Considérons la chute du potentiel entre une électrode et une solution. On a coutume d'admettre ⁽⁴¹⁾ que celle-ci peut se décomposer en deux régions assez bien définies l'une par rapport à l'autre. La première, constituée par une couche double, serait limitée au voisinage immédiat de l'électrode et correspondrait à une chute de tension brusque, Ψ . Le mécanisme exact de la formation de cette couche de molécules du liquide fortement attachées à l'électrode, est encore complexe et mal déterminé, car en plus de l'effet Volta proprement dit, dû presque entièrement à l'orientation des molécules dipolaires du solvant, d'autres processus dépendant soit de l'adsorption, soit des propriétés électrochimiques du milieu, sont également possibles.

La deuxième chute de tension, correspondant au potentiel électro-cinétique, ξ , s'étendrait de la couche double jusqu'à l'intérieur de la solution, et dépendrait essentiellement d'un équilibre entre les forces électriques agissant sur les ions, et l'agitation thermique. Le potentiel de l'anode serait donné par la différence entre ces deux chutes de tension. On a également l'habitude de considérer que la valeur de ξ est très petite par rapport à V ou Ψ , ce qui permet en général de confondre ces deux valeurs.

Envisageons maintenant la décharge d'un ion provenant des parties profondes de la solution. Celui-ci subira au cours de sa décharge l'influence de deux champs électriques agissant généralement en sens contraire, le premier plus faible dû au potentiel électro-cinétique ξ , et le deuxième dû à la chute brusque de tension, Ψ , immédiatement au voisinage de l'électrode. Par un raisonnement analogue à celui fait antérieurement, on pourrait en première approximation, séparer les deux effets et écrire la relation reliant le nombre de décharges à l'intensité du courant et au potentiel de l'électrode, sous la forme :

$$\frac{\Delta N}{I} = k_0 e^{-\frac{w_0 - B'F\xi + A'F\xi}{RT}}$$

Il est donc évident que l'hypothèse jusqu'ici acceptée n'est applicable que dans les cas où le terme relatif au champ dû au potentiel électro-cinétique peut être considéré comme négligeable, ou du moins constant par rapport à celui correspondant à la chute brusque de tension dans la couche double.

Ce nouveau raisonnement qui nous permet de prévoir une variation de b avec la concentration et la nature des ions en solution, reste néanmoins incompatible avec une valeur négative pour cette constante, du moment que celle-ci correspondrait à une augmentation dans l'énergie d'activation de la réaction photogénique.

Il reste cependant un autre facteur, que nous n'avons pas jusqu'ici envisagé et qui doit dépendre du champ autour de l'électrode, c'est celui de l'absorption d'une partie du rayonnement par les ions en solution au voisinage immédiat de l'anode. Nous verrons, dans un autre chapitre, comment l'addition d'un sel tel que l'azotite de sodium se traduit par une diminution exponentielle dans l'intensité du rayonnement émis. C'est ainsi que si c représente la concentration des ions ajoutés, nous pouvons écrire pour un voltage donné :

$$\Delta N = K' I e^{-kc}.$$

Il est donc logique d'admettre que ce phénomène correspond à une absorption par les ions NO_2^- suivant la loi de Beer.

Dans notre cas, la couche de liquide entre l'électrode et la surface libre de l'électrolyte étant si mince, c doit correspondre non pas à la concentration dans les régions profondes du liquide, mais à celle des ions au voisinage immédiat de l'électrode. On sait par ailleurs que cette dernière est une fonction à la fois de la concentration totale et du potentiel électro-cinétique, et c'est ainsi que l'on a coutume d'écrire $[\text{N}_3]_E \cdot e^{\xi F/RT} = [\text{N}_3]_S$ où $[\text{N}_3]_E$ est la concentration dans la solution, $[\text{N}_3]_S$ celle à la surface de l'électrode, et ξ le potentiel électro-cinétique, qui doit être lui-même une certaine fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes. Malheureusement, comme nous nous trouvons ici dans un domaine très peu étudié, et qu'il n'existe aucune donnée sur la relation probable entre le potentiel électro-cinétique et la tension, il est impossible de savoir comment celui-ci variera.

Envisageons maintenant le cas de l'électrolyse d'une solution de N_3H ou de N_3Na en l'absence de tout ion étranger. De même que pour les azotites, une fraction de la lumière émise doit être absorbée par les ions N_3^- au voisinage de l'électrode, et cette fraction sera fonction de la concentration des ions en solution et du potentiel électro-cinétique. Par contre, l'absorption considérable des ions N_3^- n'obéit pas à une loi simple telle que celle de Beer, mais à une relation beaucoup plus compliquée. L'équation reliant le nombre de décharges à l'intensité du courant et à la tension est donc beaucoup plus complexe que nous n'aurions pu l'imaginer au début.

Le paramètre b n'est pas uniquement un facteur de transmission de l'énergie cinétique, mais un terme dépendant entre autres choses de l'absorption des ions et de leur concentration au voisinage de l'anode, celle-ci étant une certaine fonction du potentiel électro-cinétique et probablement de la tension appliquée.

Il en résulte que si nous nous trouvons dans l'impossibilité d'expliquer quantitativement la variation de b avec le pH de l'électrolyte, du moins nous voyons qu'il n'est pas illogique d'envisager une valeur négative pour ce facteur, étant

donné qu'elle ne correspond pas seulement, comme on aurait pu être tenté de le croire au début, à la fraction de l'énergie cinétique acquise par l'ion au cours de sa décharge et transférable au radical.

Le changement de signe dans la valeur apparente de b , au cours de la neutralisation de l'électrolyte, n'est pas particulier aux azotures. La relation $\Delta N = K I e^{bV}$ a été également vérifiée (5) dans le cas de la polarisation anodique des métaux comme le tantale et l'aluminium. Dans ce cas, ce serait les ions OH^- , activés par le champ électrique extrêmement intense au voisinage de l'anode qui, par la suite de réactions secondaires, donneraient lieu à l'émission d'un rayonnement ultra-violet.

Indépendamment du mécanisme même de ces réactions photogéniques, j'ai vérifié que, dans le cas du tantale (*), si l'on détermine la valeur de b pour une série de solutions d'acide acétique ou d'acide sulfurique, au cours de leur neutralisation par une solution de NaOH , on trouve que celle-ci diminue progressivement pour devenir légèrement négative au voisinage d'un pH 6 ou 7. De même que pour les azotures, l'intensité de l'émission passe également par un minimum, pour une intensité du courant et une tension appliquée constantes.

Ce cas est d'autant plus intéressant qu'il permet de mettre en évidence l'effet sel sur la réaction photogénique d'une façon particulièrement frappante. Lorsque l'on polarise une lame de tantale dans de l'eau pure, l'intensité du courant décroît très rapidement avec le temps pour tendre vers une valeur limite constante. Si maintenant l'on ajoute une trace d'un sel quelconque, NaCl , KCl , Cl_2Mg , Cl_2Ca , SO_4Na_2 , NO_3K , CO_3Na_2 , SO_3K_2 , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, ou d'un acide ou d'une base, à l'eau dans laquelle a été polarisée jusqu'à une valeur constante de l'intensité du courant, une électrode de Ta, on constate que le rapport $\Delta N/I$ augmente considérablement pour une même tension appliquée. Cet accroissement du nombre de décharges enregistrées par le compteur doit être lié soit à une modification dans la constitution de la couche double, soit alors à une variation dans le potentiel électro-cinétique. Un changement dans n'importe lequel de ces deux facteurs pourrait entraîner, d'après le raisonnement que nous avons fait, une augmentation dans l'intensité de la lumière émise.

(*) Le tantale a été particulièrement choisi à cause de la facilité avec laquelle il est polarisable tant en milieu acide qu'en milieu neutre ou alcalin.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Les travaux déjà cités ⁽¹⁵⁾ sur l'étude de la décomposition thermique des azotures ont permis de déterminer les énergies d'activation des processus intermédiaires qui conduisent à l'émission d'un rayonnement ultra-violet. On trouve ainsi les valeurs suivantes exprimées en K. calories :

N_3K , $E = 40$ à 46 ; N_3Ag , $E = 40$ à 43 ; $(\text{N}_3)_2\text{Pb}$, $E = 20$ à 23 .

Pour certaines substances, on trouve, suivant la température, plusieurs énergies d'activation. Par exemple pour N_3Na , $E = 46$ à 50 , et $E = 20$ à 22 ; pour N_3Tl , $E = 40$ à 45 , et $E = 20$ à 24 ; pour N_3Hg , $E = 42$ à 46 et $E = 20$ à 25 .

En plus de ces deux types de réactions photogéniques qui peuvent se présenter l'une et l'autre suivant la température, dans certains composés on obtient, à une pression d'oxygène assez élevée, une troisième énergie d'activation $E = 65$ à 75 , $(\text{N}_3)_3\text{Fe}$, N_3Tl , N_3Hg , N_3Na . Ces faits conduisent donc à admettre, comme nous l'avons déjà vu, que les processus sont indépendants de la nature du métal associé, et qu'ils caractérisent uniquement le groupement N_3 .

Il m'a donc semblé utile d'étudier la variation de l'émission au cours d'une électrolyse en fonction de la température.

Dispositif expérimental. — Le vase à électrolyse était disposé dans un grand cristalliseur en porcelaine, qui servait de thermostat, de telle façon que l'électrolyte était complètement entouré par l'eau contenue dans le récipient externe. Le tout était placé sur un réchaud électrique dont le chauffage progressif pouvait être très finement réglé grâce à un rhéotor interposé dans le circuit.

Un thermomètre situé immédiatement sous l'anode permettait de mesurer la température à chaque instant. Le compteur photo-électrique était maintenu à une température constante et à l'abri des vapeurs d'eau, dans un carter fermé par une plaque de quartz et refroidi par un courant d'air comprimé.

Résultats expérimentaux. — Si l'on fait varier très lentement la température, en partant de $\pm 0^\circ\text{C}$., il est possible de déterminer, pour une tension appliquée donnée et maintenue constante au cours de l'expérience, la variation en fonction de la température du rapport $\Delta N/I$ où ΔN correspond à l'intensité de lumière émise, et I au courant traversant la solution.

On voit dans la figure 14 une série de telles courbes obtenues pour différentes tensions, en augmentant premièrement la température, puis ensuite en la diminuant. Le fait que les points ainsi réalisés se placent sur une même courbe,

montre d'une part que les résultats sont parfaitement reproductibles, et d'autre part que les valeurs enregistrées pour chaque température correspondaient bien à un état d'équilibre.

De telles courbes permettent de calculer, comme il a été précédemment indiqué dans le cas de la neutralisation, les valeurs numériques pour la différence entre le facteur b à deux températures. Il suffit donc de connaître b à une température quelconque pour obtenir la variation de b en fonction de la température. Par ailleurs, il est également possible de déterminer la variation de la constante K à partir de la connaissance d'une valeur pour une température donnée.

Le tableau XI montre les résultats obtenus pour une so-

solution de N_3Na 0,2 n à 3 tensions différentes. On voit que l'accord réalisé entre les valeurs diverses de b et de K à chaque température est vraiment très satisfaisant. J'ai également fait figurer les valeurs de ces deux constantes calculées à partir de la droite $\log \Delta N/I = bV + \log K$ à 18°C.

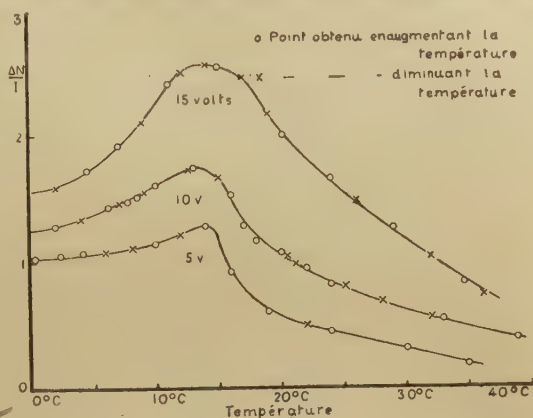


Fig. 14.

TABLEAU XI

Température	$b_x - b_0$	$b_x - b_0$	$b_x - b_0$	b	$\log \frac{K_x}{K_0}$	$\log \frac{K_x}{K_0}$	$\log \frac{K_x}{K_0}$	$\log K$	K
2°C	—	—	—	0,018	—	—	—	—0,07	0,851
4	0,004	0,003	0,003	0,021	—0,009	—0,013	—0,011	—0,081	0,83
6	0,004	0,005	0,005	0,023	—0,002	—0,005	—0,008	—0,075	0,842
8	0,007	0,007	0,007	0,025	—0,013	—0,002	—0,002	—0,071	0,849
10	0,011	0,011	0,011	0,029	—0,013	—0,013	—0,012	—0,083	0,826
12	0,015	0,014	0,013	0,032	—0,010	—0,016	—0,010	—0,082	0,825
14	0,017	0,012	0,015	0,033	—0,015	—0,026	—0,013	—0,090	0,813
16	0,026	0,026	0,026	0,044	—0,185	—0,184	—0,184	—0,255	0,556
18	0,042	0,037	0,031	0,054	—0,384	—0,411	—0,381	—0,462	0,345
			mesuré	0,051				—0,46	0,347
20	0,038	0,037	0,040	0,056	—0,472	—0,466	—0,471	—0,540	0,289
24	0,040	0,038	0,036	0,056	—0,548	—0,560	—0,545	—0,621	0,240
28	0,038	0,039	0,041	0,057	—0,658	—0,650	—0,660	—0,726	0,188
32	0,031	0,041	0,051	0,059	—0,799	—0,748	—0,797	—0,856	0,141
38	0,020	0,044	0,068	0,062	—0,993	—0,872	—0,998	—1,021	0,096

A partir de 30°C et pour des températures plus élevées, les résultats sont moins reproductibles que pour des températures inférieures. Ceci provient du fait qu'à cette température nous approchons du point d'ébullition de l'acide azo-hydrique (38°C sous 760 mm.). Il se trouve donc au voisinage de l'électrode une atmosphère de vapeurs de N_3H qui sont très absorbantes, et le moindre change-

ment dans cette couche, dû à un courant d'air par exemple, entraînera une variation considérable dans le nombre de décharges enregistrées par le compteur.

On voit, d'après ces chiffres, ainsi que dans la figure 15, que la valeur de b augmente graduellement avec la température pour tendre vers une limite supérieure, alors que K varie dans un sens inverse et tend vers une limite inférieure.

Variation de K avec la température. — Il est possible d'écrire la relation donnant le nombre de décharges, ΔN , en fonction de l'intensité du courant, I , et du potentiel de l'anode, V , de la manière suivante :

$$\Delta N = k \cdot K_A \cdot e^{-w_0/RT} \cdot e^{bV} \cdot I$$

où k est une constante dépendant de la sensibilité absolue du compteur, K_A un terme relatif à l'absorption optique des vapeurs de N_3H au voisinage de l'anode, et w_0 l'énergie d'activation du processus primaire photogénique.

Il est évident que la constante $K = k \cdot K_A \cdot e^{-w_0/RT}$ dépendra d'une part du terme $e^{-w_0/RT}$ qui doit augmenter avec la température, et d'autre part du terme K_A qui doit diminuer avec la température, ce dernier facteur étant lié à la concentration des vapeurs de l'acide, ainsi que nous l'avons vu dans le cas de la neutralisation.

Effectivement, si l'on construit une courbe (fig. 15) dans laquelle on porte en abscisse la température et en

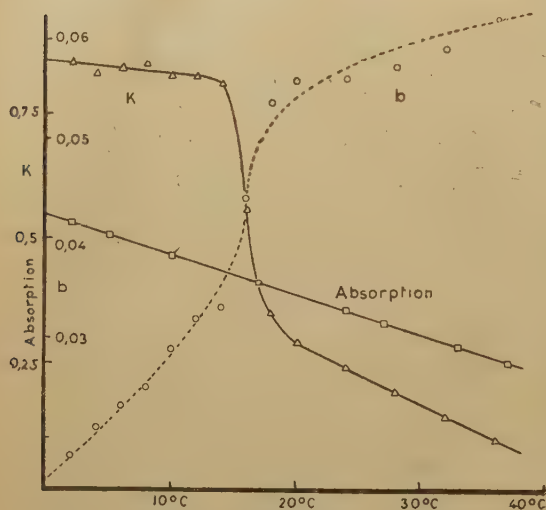


Fig. 15.

ordonnée l'absorption moyenne d'une couche de l'atmosphère, située entre 5 et 10 cm de l'anode, on constate que celle-ci augmente très sensiblement avec ce facteur. Ce phénomène se traduit évidemment par une diminution dans l'intensité du rayonnement enregistré par le compteur.

En admettant, à titre de première approximation, une répartition uniforme des vapeurs de N_3H au-dessus de la surface libre de l'électrolyte, nous pouvons calculer, à partir d'une telle courbe, l'absorption totale de l'atmosphère, entre l'anode et le compteur, et sa variation avec la température. Bien que cette hypothèse ne soit pas rigoureusement exacte, on retrouve pour le rapport $\Delta N_{20}/\Delta N_0$ où ΔN_{20} et ΔN_0 sont les nombres de décharges enregistrées par un compte-photons disposé à 20 cm. et à 0 cm. de l'anode, des valeurs qui sont très voisines de celles obtenues par une extrapolation jusqu'à ΔN_0 de la courbe intensité du rayonnement mesuré par le compteur en fonction de la distance de l'anode.

La courbe $\log K/K_A = f(1/T)$ que l'on peut maintenant tracer et dont la pente doit donner l'énergie d'activation w_0 , présente ainsi que le montre la figure 16 deux portions rectilignes. La première, pour des températures entre 36°C et 18°C, donne une énergie d'activation de 5.500 cal. alors que la deuxième, située entre 14° et 0°C et séparée de la première par une discontinuité correspondant à une augmentation dans la valeur de $\log K/K_A$, donne 9,600 cal. pour w_0 .

Ces résultats s'expliquent facilement si l'on considère l'existence toujours possible d'une décharge simultanée à l'anode des ions N_3^- et OH^- en solution. C'est ainsi que, plus exactement, nous devrions écrire la relation énoncée, $\Delta N = KIe^{bV}$, de la manière suivante :

$$\Delta N = Ki_{N_3^-}e^{bV}$$

où $i_{N_3^-}$ est le courant dû à la décharge des ions N_3^- , et I le courant total mesuré qui est égal à $i_{N_3^-} + i_{OH^-}$. Il est donc nécessaire d'introduire

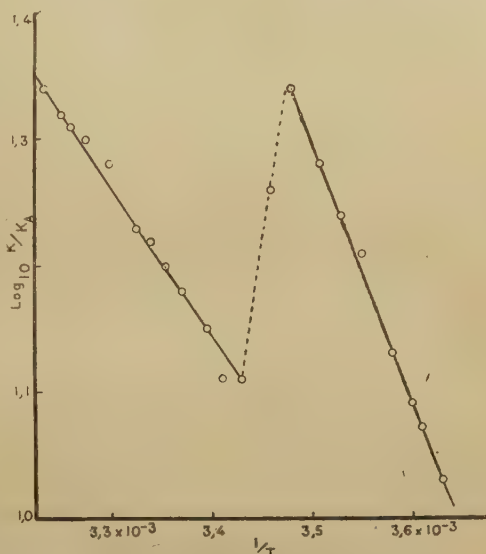


Fig. 16.

dans l'équation jusqu'ici utilisée une nouvelle constante $K' = \frac{i_{N_3^-}}{I}$.

Trois cas se présentent immédiatement :

1° Le courant est entièrement, ou presque entièrement, dû à la décharge des ions N_3^- ; $i_{N_3^-}$ est alors très voisin de I et $K' = 1$. On retrouve ainsi l'équation habituelle que l'on peut écrire en explicitant la valeur de la constante K :

$$\frac{\Delta N}{I} = k \cdot K_A \cdot e^{-w_0/RT} \cdot e^{bV}.$$

Cette relation, qui, ainsi que nous le verrons, est probablement vérifiée aux températures les plus élevées de la série de mesures, entre 18°C et 36°C, donne une énergie d'activation pour le processus photogénique primaire de l'ordre de 5.500 cal.

2° Le courant est presque entièrement dû à la décharge des ions OH^- ; i_{OH^-} est très voisins de I et $K' = \frac{i_{N_3^-}}{i_{OH^-}}$.

Si nous remplaçons maintenant les courants $i_{N_3^-}$ et i_{OH^-} dus à la décharge des ions N_3^- et OH^- par leurs valeurs données par les relations de R. AUDUBERT⁽³¹⁾

$$i_{N_3^-} = k_0[N_3^-]e^{w_0/RT} \cdot e^{\alpha_0 FV/RT}$$

et

$$i_{\text{OH}^-} = k' \cdot [\text{OH}^-] \cdot e^{-W'/RT} \cdot e^{\alpha' \mathcal{F}V/RT}$$

où W_0 et W' sont les énergies d'activation nécessaires pour décharger les ions N_3^- et OH^- respectivement, α_0 et α' les facteurs de transmission de l'énergie cinétique récupérable par les ions au cours de leur décharge, on obtient :

$$K' = \frac{k_0[\text{N}_3^-]}{K'[\text{OH}^-]} \cdot e^{(W'-W_0)/RT} \cdot e^{(\alpha_0-\alpha')\mathcal{F}V/RT}$$

Pour une concentration donnée en ion N_3^- et en ion OH^- , nous aurons :

$$\frac{\Delta N}{I} = k \cdot K_A \cdot K_0 \cdot e^{\frac{-W_0-W_0+W'}{RT}} \cdot e^{[b + \frac{(\alpha_0-\alpha')}{RT}\mathcal{F}]V}$$

La valeur de $\log K/K_A$ diffère ainsi de ce même facteur dans le premier cas par la quantité $\gamma = \log K_0 - \frac{(W_0 - W')}{RT}$. La discontinuité dans la courbe

$\log K/K_A = f\left(\frac{1}{I}\right)$ correspondrait donc au facteur $\log K_0$, alors que la nouvelle énergie d'activation serait plus grande que la précédente par un terme égal à $(W_0 - W')$.

Autant que nous pouvons en juger d'après les données sur la surtension des ions N_3^- et OH^- (31), il semble que $(W_0 - W')$ doit être positif et de l'ordre de quelques milliers de calories, valeur qui serait nettement comparable à celle de 4.000 cal. donnée dans ce travail.

3° Cas général. Le courant est dû en partie aux ions OH^- et en partie aux ions N_3^- . On peut trouver que le rapport du nombre de décharges ΔN à l'intensité totale du courant I est donné, avec la même notation que ci-dessus, par une relation de la forme :

$$\frac{\Delta N}{I} = k \cdot K_A \cdot e^{bV} \cdot e^{\frac{-W_0/RT}{1 + \frac{k'[\text{OH}^-]}{k_0[\text{N}_3^-]}}} \cdot e^{(W_0-W')/RT} \cdot e^{(\alpha'-\alpha_0)\mathcal{F}V/RT}$$

Or il est possible de montrer que pour une tension constante, V , la valeur de $\Delta N/I$ passera par un maximum en fonction de la température, ce qui est en accord, du moins qualitativement, avec les résultats expérimentaux (voir fig. 14).

La valeur pour l'énergie d'activation du processus primaire photogénique est donc très différente de celle obtenue par la décomposition thermique des azotures solides. Ceci n'est nullement surprenant si l'on considère la différence des conditions expérimentales. Alors que dans le cas de l'électrolyse, nous pouvons admettre que les réactions se font partiellement en phase gazeuse, pour la thermolyse celles-ci doivent se faire en phase solide, d'où complication évidente du phénomène. Par ailleurs, rappelons que pour l'électrolyse nous avons affaire à la décomposition des radicaux N_3^- déchargés à l'anode et non pas à des ions N_3^- dont la stabilité n'est nullement comparable.

Variation de b avec la température. — Une comparaison des deux équations obtenues ci-dessus dans le cas de la décharge des ions N_3^- ou des ions OII^- montre qu'il doit exister une différence dans la valeur de b déterminée dans ces deux conditions qui correspondent à $(\alpha_0 - \alpha') \frac{FV}{RT}$.

Ce facteur ayant probablement une valeur négative ⁽³¹⁾, b devra augmenter brusquement avec la température entre 12 et 18°C. Ceci est effectivement vérifié expérimentalement, ainsi que le montre la figure 15.

INFLUENCE DE L'ATMOSPHÈRE GAZEUSE AU VOISINAGE DE L'ANODE

Nous avons vu comment l'intensité de la lumière ultra-violette émise au cours de l'électrolyse d'une solution d'azoture dépendait de l'absorption des vapeurs de l'acide azotique, toujours présentes au voisinage de ces solutions. Par ailleurs, nous avons également démontré que l'absorption apparente de ces vapeurs dépendait de la présence de certains gaz comme l'azote, l'hydrogène, l'argon et l'oxygène. Les deux premiers gaz diminuant considérablement l'absorption, alors que l'argon est sans influence et l'oxygène agit en sens inverse. C'est pour cela qu'il m'a paru intéressant d'étudier systématiquement l'influence de ces gaz.

Dispositif expérimental. — Quelques premiers essais faits avec un simple barbotage de gaz sous l'anode immédiatement avant de prendre une mesure ont

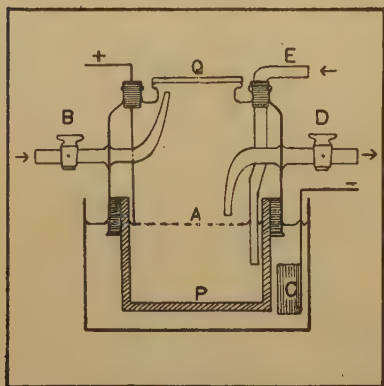


Fig. 17.

montré que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, ainsi que l'oxyde d'azote, n'étaient pas sans influence sur la réaction photogénique. Ces expériences étant néanmoins fort peu reproductibles, j'ai utilisé l'appareil représenté schématiquement dans la figure 17, qui m'a permis d'obtenir des résultats parfaitement stables.

Le compartiment anodique se composait d'un petit poreux de pile P, qui s'adaptait au moyen d'un bouchon en caoutchouc dans un vase en verre. Celui-ci se terminait sur sa surface supérieure par une plaque de quartz, Q. Deux tubes d'entrée, B et E, assuraient respectivement le renouvelle-

ment de l'atmosphère gazeuse au-dessus du liquide anodique, et le barbotage à travers la solution elle-même. Le tube B se terminant près de la plaque de quartz permettait un balayage de celle-ci par le gaz utilisé de manière à éviter la condensation de vapeur d'eau sur cette surface. D'autre part, tout effet du courant de gaz sur la surface de contact solution-électrode, qui aurait pu donner lieu à des fluctuations dans l'intensité du rayonnement, était ainsi éliminé. Le tube de sortie, D, qui était placé directement au-dessus de l'anode, assurait un renouvellement continu de l'atmosphère gazeuse dans le voisinage immédiat de celle-ci. Cette électrode, constituée par une toile de platine parfaitement plane, était disposée, suivant la technique déjà indiquée, à la surface de l'élec-

trolyte. La cathode, C, une plaque de platine, baignait dans la partie du même électrolyte extérieure au poreux.

Toutes les mesures étaient faites après un barbotage prolongé à travers la solution du gaz en question, de manière à éliminer les dernières traces de gaz étranger. Il est donc évident qu'il n'a pas pu être question d'acide azotique dans cette série de mesures à cause de la nature volatile de ses vapeurs, mais uniquement de solutions d'azotures. Le barbotage à travers l'électrolyte était arrêté pendant la mesure même et seul un courant du gaz au-dessus du liquide était maintenu.

Résultats expérimentaux. — Conformément aux résultats obtenus sur l'absorption des vapeurs de N_3H en présence de différents gaz, j'ai constaté que l'azote et l'hydrogène donnent lieu à une augmentation très notable de l'intensité du rayonnement émis. L'expérience montre, par exemple, que le nombre de décharges enregistrées par un compteur passe facilement de 10 ou 20 dans un courant d'air à 500 ou 600 et même plus, en présence d'un de ces deux gaz. L'effet est immédiat et particulièrement démonstratif.

Par contre, l'argon et le protoxyde d'azote sont pour ainsi dire sans influence et l'émission est la même qu'à l'air, alors que l'oxygène diminue l'intensité du rayonnement considérablement, celui-ci étant tout juste perceptible même avec un compteur particulièrement sensible.

L'étude de la variation de l'intensité de la lumière émise en fonction de l'intensité du courant et de la tension appliquée montre que seul le facteur K, dans la relation $\Delta N = K I e^{bV}$, varie suivant la nature du gaz, alors que b reste parfaitement constant. C'est ainsi que si l'on trace les courbes $\log \Delta N / I$ en fonction de V , on obtient une série de droites qui sont simplement déplacées par rapport à l'axe des abscisses.

Ces résultats ne sont pas comparables du fait qu'il a été nécessaire de changer la sensibilité du compteur, en diminuant la tension plaque, l'intensité lumineuse étant tellement différente dans chaque cas.

Rappelons ici que la présence d'azote ou d'hydrogène ne change en rien le spectre d'émission, la position du maximum des bandes étant la même dans tous les cas.

Un autre gaz dont l'influence a été étudiée était l'oxyde d'azote préparé par l'action d'une solution de ferrocyanure de potassium et d'azotite de sodium, sur une solution d'acide acétique. Ce gaz a donné lieu à une légère augmentation, après un barbotage prolongé à travers une solution d'azoture ouverte à l'air, alors qu'en opérant en vase clos il diminue notablement l'émission. Ce fait n'est pas surprenant si l'on considère la forte absorption de ce gaz dans ce domaine de longueur d'onde. L'augmentation constatée dans le premier cas provenait sans

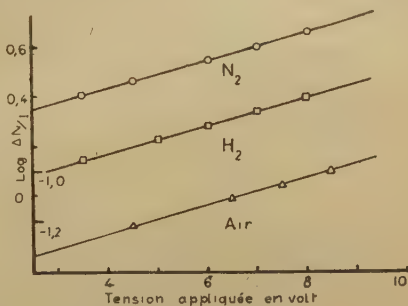
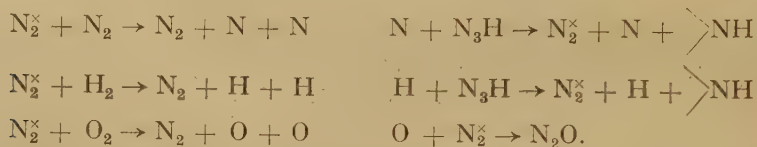


Fig. 18.

doute de la dissolution du gaz avec la formation de nitrates et de nitrites, au contact de la soude toujours présente dans des solutions de N_3Na . Nous verrons ultérieurement l'influence positive de ces ions sur l'intensité du rayonnement. Cette hypothèse est d'autant plus probable que cette augmentation s'accompagne d'un changement dans le signe de la constante b , comme si la solution avait été partiellement neutralisée.

Considérations théoriques. — Ces résultats conduisent à admettre, ainsi que nous l'avons déjà fait pour la décomposition photochimique des vapeurs de N_3H , que l'azote et l'hydrogène, éléments constitutifs de la molécule N_3H , peuvent agir sur celle-ci en présence d'un photon d'une énergie suffisante. Cette réaction donnerait lieu soit par la création d'un état de résonance, ou par une ramification des chaînes, à une augmentation dans le nombre de photons émis.

C'est ainsi que, si nous envisageons la dissociation des molécules, N_2 , H_2 et O_2 , par une désactivation de l'azote activé électroniquement N_2^* libéré au cours de l'électrolyse, il est possible d'imaginer une ramification des chaînes dans le cas des deux premiers gaz, alors que l'oxygène aurait un effet contraire. Ces réactions se représenteraient schématiquement comme suit :



Si de tels schémas sont forcément purement hypothétiques et de ce fait sujets à caution, ils donnent néanmoins une image possible de cette réaction, que seuls d'autres travaux sur la décomposition lente des azotures sous l'influence de la chaleur permettront d'établir d'une façon plus rigoureuse.

Quoi qu'il en soit, ces résultats mettent en évidence les deux phases très nettes dans la réaction photogénique accompagnant l'électrolyse. Premièrement, le dépôt des ions et la formation d'azote actif, qui dépend des conditions d'électrolyse, et deuxièmement la désactivation de cet azote actif avec émission de lumière, qui dépend de la constitution de l'atmosphère gazeuse au voisinage de l'anode, et principalement de la présence de molécules de N_3H .

INFLUENCE DES SELS EN SOLUTION

La variation de l'intensité du rayonnement avec le pH de la solution ayant montré que la constitution de l'électrolyte avait une influence capitale sur les réactions photogéniques accompagnant l'électrolyse d'une solution d'azoture, j'ai été amené à étudier l'influence possible d'un certain nombre de sels.

Azotite de sodium. — Considérons premièrement le cas de l'azotite de sodium, dont l'influence sur l'intensité du rayonnement est typique de certains sels.

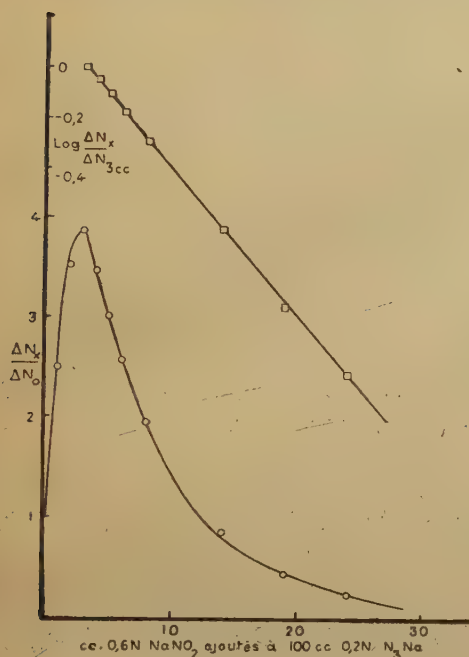


Fig. 19.

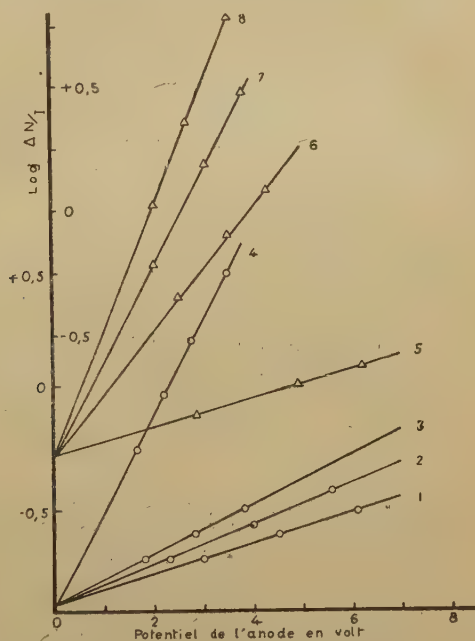


Fig. 20.

Courbes 1, 2, 3 et 4. — N_3H 0,5 n, 0,005, 0,01 et 0,1 n en NO_2Na .
 Courbes 5, 6, 7 et 8. — N_3H 0,5 n, 0, 0,01, 0,02 et 0,03 n, en $NH_2OH.HCl$.

La figure 19 montre la variation du rapport des intensités lumineuses, $\Delta N/\Delta N_0$, à une intensité de courant et un potentiel donnés en fonction de la concentration en azotite, où ΔN correspond au nombre de décharges enregistrées par un compteur après une addition de x cc. d'une solution 0,6 n en NO_2Na à 100 cc. d'une solution 0,2 n N_3Na , et ΔN_0 au nombre de décharges sans addition d'azotite. On voit que la courbe passe par un maximum très prononcé, puis décroît exponentiellement avec la concentration.

Effectivement, si l'on trace la courbe $\log \Delta N / \Delta N_{\max.}$ en fonction de la concentration en NO_2Na , où $\Delta N_{\max.}$ représente la valeur maximum atteinte de l'intensité lumineuse, on obtient, ainsi que le montre la figure 19, une droite. Il est donc vraisemblable d'admettre que cette diminution correspond à une augmentation dans l'absorption optique de la solution, phénomène qui se traduirait par une diminution exponentielle de l'émission avec la concentration, suivant la loi de Beer.

D'un autre côté, si l'on trace les courbes $\log \Delta N / I = f(V)$ pour les petites concentrations de l'azotite correspondant au domaine d'augmentation dans l'intensité du rayonnement, on trouve une série de droites passant par la même origine (fig. 20). En d'autres termes, pour de petites concentrations de l'azotite, l'influence du sel porte presque uniquement sur une modification soit de la couche double, soit du potentiel électro-cinétique, mais pas sur l'absorption de la couche d'électrolyte au voisinage de l'anode.

Chlorhydrate d'hydroxylamine. — Malgré le fait que l'addition de ce sel à une solution d'azoture neutralise l'électrolyte, il en résulte néanmoins une augmentation dans l'intensité de la lumière émise, pour des petites concentrations de ce réactif, qui est comparable à celle due aux azotites.

La diminution, à partir d'une certaine valeur de la concentration, est par contre beaucoup moins accentuée que dans le premier cas étudié. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère que les azotites sont plus fortement absorbants dans ce domaine de sensibilité spectrale.

Signalons en outre que l'addition d'un sel comme le chlorhydrate d'hydroxylamine, bien que donnant lieu à une augmentation de l'émission, ne change en rien la nature de ce rayonnement, ainsi que le montre l'étude des spectres par la méthode déjà décrite.

Hypoazotite de sodium. — L'influence de ce sel est typique d'une certaine catégorie de réactifs qui présentent seulement le deuxième phénomène dû à l'absorption.

Les solutions de $\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2$ ont été préparées à partir de NO_2Na réduit avec un amalgame de mercure. La solution ainsi obtenue était neutralisée avec de l'acide acétique et le sel d'argent précipité par l'addition de nitrate d'argent. Le sel de sodium était par la suite obtenu sous forme de solution par l'addition de chlorure de sodium à une suspension du sel d'argent. J'ai pu constater que l'effet sur la luminescence était bien dû au sel hypoazoteux, et non pas à des impuretés en solution, comme le chlorure de sodium par exemple, du fait qu'avec le temps les solutions devenaient beaucoup moins efficaces. On sait en effet que les solutions de ce sel sont très instables et se décomposent avec le temps.

D'autres sels qui agissent comme l'hypoazotite de soude, bien que d'une façon beaucoup moins prononcée, du fait probablement d'une plus faible absorption, sont les sulfites et les chlorures. Les azotates et les sulfates, par contre, tombent dans la catégorie des azotites tout en ayant une action moins accentuée.

Il ressort de ces résultats que le rôle joué par les sels en solution dépend de

deux facteurs. Le premier, surtout prédominant à de petites concentrations, correspond à une augmentation dans l'émission, avec un changement dans la valeur de la constante b , alors que celle de K ne varie pas. Il est probable que ce phénomène est dû à une modification dans la couche double au voisinage de l'électrode, ce qui entraînerait une variation dans le facteur de transmission de l'énergie cinétique. Le deuxième effet, qui est d'autant plus prononcé que la concentration est plus élevée et que le sel est plus absorbant, est causé par une absorption optique de la lumière émise, par la couche liquide d'électrolyte autour de l'anode.

RENDEMENT RADIO-CHIMIQUE

Le rendement radio-chimique d'une réaction photogénique a été défini par R. AUDUBERT ^(5 et 42) comme le rapport du nombre de photons, J_g , émis dans un intervalle de temps, au nombre de molécules N participant à cette réaction dans la même période de temps. Dans le cas d'un processus comme l'électrolyse, la valeur de N est donnée, en admettant que les ions N_3^- seuls sont déchargés à l'anode, par le nombre de coulombs traversant la solution, alors que J_g représente la somme des photons émis pour chacune des bandes dans le spectre d'émission.

Le nombre de décharges, ΔN , enregistrées dans une minute, par un compte-photons, au cours de l'électrolyse d'une solution d'azote, peut être considéré comme la somme de cinq effets dus à chacune des bandes identifiées dans le spectre du rayonnement. En d'autres termes, si J_{λ_1} est l'intensité absolue de la lumière émise à une longueur d'onde λ correspondant au maximum d'une des bandes, et σ_λ la sensibilité absolue du compteur exprimée en erg/cm²/min. par décharge à cette même longueur d'onde, nous aurons :

$$\Delta N = \frac{J_{\lambda_1}}{\sigma_{\lambda_1}} + \frac{J_{\lambda_2}}{\sigma_{\lambda_2}} + \frac{J_{\lambda_3}}{\sigma_{\lambda_3}} + \frac{J_{\lambda_4}}{\sigma_{\lambda_4}} + \frac{J_{\lambda_5}}{\sigma_{\lambda_5}}.$$

Si maintenant nous intercalons entre la source de lumière, l'anode et le compteur une cuve à absorption d'une épaisseur de α cm. contenant une solution dont nous connaissons le coefficient d'absorption, K_λ , pour la longueur d'onde, λ , cette relation devient :

$$\Delta N = \sum \frac{J_\lambda}{\sigma_\lambda} \cdot e^{-K_\lambda d}.$$

Les valeurs de K , d , σ et ΔN étant toutes mesurables, il est possible de calculer à partir d'une série de telles équations l'intensité absolue J_λ de chacune des bandes et ainsi d'atteindre la somme totale de la lumière émise J_T mesurée par le compteur.

Par ailleurs, nous avons vu que l'intensité du rayonnement au voisinage de l'électrode était la même dans toutes les directions au-dessus de la surface libre de l'électrolyte. Nous pouvons ainsi déterminer à partir de J_T l'intensité globale J_g de la lumière émise par l'électrode dans toutes les directions, en tenant compte de l'angle solide formé par l'anode d'électrolyse et la cathode du compte-photons. Le rendement radio-chimique sera donné alors par le rapport J_g/N .

Résultats expérimentaux. — J'ai mesuré l'intensité du rayonnement émis

pour un courant déterminé, en intercalant une cuve d'absorption de 2,5 cm d'épaisseur et de 4 cm. de diamètre contenant de l'eau ou une solution $n/1000$, $n/2000$ ou $n/5000$ N_3Na , entre l'anode d'électrolyse et le compteur. La distance entre ces deux était maintenue rigoureusement constante à 10 cm., l'anode étant toujours disposée de façon à obtenir un rendement maximum.

Par ailleurs, l'absorption des différentes solutions utilisées dans la cuve était déterminée comme il a déjà été décrit. On a ainsi 4 équations de la forme :

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_0} = \sum X_{\lambda} \cdot e^{-K_{\lambda}}$$

où ΔN est le nombre de décharges enregistrées par le compteur avec la cuve, ΔN_0 celui obtenu sans la cuve, et X_{λ} le rapport $\frac{j_{\lambda}}{\sigma_{\lambda} \cdot \Delta N_0}$. Cette série de relations, en plus de celle obtenue sans cuve, permet de calculer les différentes valeurs de X_{λ} .

D'un autre côté, j'ai déterminé la sensibilité absolue du compteur σ_{λ} pour une longueur d'onde λ (2300 Å) par la méthode de R. AUDUBERT ⁽¹⁷⁾ ⁽⁴³⁾. Celle-ci consiste à mesurer d'une part, avec une pile thermo-électrique préalablement étalonnée par rapport à un étalon Hefner, l'énergie sortant d'un monochromateur, illuminé par une lampe de Chalonge, pour la longueur d'onde en question, et d'autre part le nombre de décharges enregistrées par le compteur pour la même intensité de lumière. En pratique, cette intensité est réduite dans un rapport connu en utilisant une plaque de cellophane dont l'absorption pour cette longueur d'onde a été mesurée.

En tenant compte de la courbe de sensibilité spectrale du compteur, il est maintenant possible d'atteindre la sensibilité absolue pour chacune des longueurs d'onde correspondant aux maxima des bandes du spectre d'émission.

Le tableau XII montre les rapports $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ enregistrés au cours de l'électrolyse d'une solution N_3Na 0,2*n* pour un courant de 500 m. a., avec différentes solutions dans la cuve à absorption.

Solution dans la cuve à absorption

TABLEAU XII

N_3Na $n/1000$			N_3Na $n/2000$			N_3Na $n/5000$			H_2O		
ΔN_0	ΔN	$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$	ΔN_0	ΔN	$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$	ΔN_0	ΔN	$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$	ΔN_0	ΔN	$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$
450	56	0,124	403	150	0,372	163	74	0,454	197	138	0,701
323	40	0,124	512	174	0,340	331	157	0,474	332	239	0,720
386	48	0,124	99	35	0,354	171	84	0,491	324	233	0,719
392	48	0,122	313	111	0,355	190	95	0,500	260	183	0,704
480	60	0,125				198	103	0,520			
Moyenné 0,124			Moyenne 0,355			Moyenne 0,49			Moyenne 0,71		

Dans les colonnes 2, 3, 4 et 5 du tableau XIII, sont portées les valeurs pour l'absorption optique des solutions utilisées dans la cuve à absorption. Ces données ont été obtenues comme précédemment indiqué à partir du nombre de décharges enregistrées par un compteur avec ou sans la cuve disposée entre celui-ci et un monochromateur illuminé par un tube de Chalonge.

La sixième colonne donne les valeurs de X calculées à partir de ces derniers nombres et de ceux donnés dans le tableau précédent. Dans la colonne 8, figurent les sensibilités absolues du compteur pour chacune des longueurs d'onde correspondant à un maximum dans le spectre d'émission. Celles-ci ont été calculées pour un compteur qui donnait 500 décharges par minute pour l'électrolyse d'une solution 0,2n N₃Na sous un courant de 500 m. a., dont une décharge à 2.300 Å correspondait à une énergie de 10⁻⁷ erg/cm². Finalement les deux dernières colonnes donnent l'intensité absolue de chaque bande calculée en ergs et en photons par minute et par cm².

TABLEAU XIII

Longueur d'onde	N ₃ Na 0,001 n	N ₃ Na 0,0005 n	N ₃ Na 0,0002 n	H ₂ O	X	$\mathfrak{I}_\lambda$ erg/cm ₂	$\mathfrak{J}_\lambda$ erg/cm ₂ par min.	$\mathfrak{J}_\lambda$ photons cm ₂ /min.
1990	0,01	0,07	0,09	0,29	0,002	0,13.10 ⁻⁷	7,7.10 ⁻⁷	8,5.10 ⁴
2130	0,03	0,15	0,31	0,69	0,601	1,59.10 ⁻⁷	479,0.10 ⁻⁷	566,8.10 ⁴
2270	0,21	0,66	0,75	0,76	0,357	1,0.10 ⁻⁷	178,5.10 ⁻⁷	225,0.10 ⁴
2425	0,58	0,76	0,76	0,76	0,033	1,44.10 ⁻⁷	24,1.10 ⁻⁷	32,5.10 ⁴
2550	0,59	0,72	0,76	0,76	0,007	2,94.10 ⁻⁷	1,0.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁴
Intensité totale mesurée par le compteur, $\mathfrak{J}_T$								834,2.10 ⁴

L'intensité de lumière tombant sur la cathode du photo-compteur, si la source lumineuse était une pointe sur la surface de l'anode, serait : $\mathfrak{J}' = \frac{\mu s d_0}{4\pi R^3}$ où μ est l'intensité de la lumière émise par la source ponctuelle dans toutes les directions, s est la surface de la cathode du compteur (1 cm²), d_0 est la distance entre l'anode et la cathode (10 cm.) et R la distance entre le point émetteur sur la surface de l'anode et la cathode.

La source de lumière n'étant pas limitée à un point, mais à la surface totale de l'anode, l'intensité du rayonnement frappant le compteur sera donnée par la double intégration de cette dernière équation. On obtient ainsi la relation suivante :

$$\mathfrak{J}_T = \int_0^{2\pi} \int_0^r \frac{\mu s d_0}{4\pi(d_0^2 + r^2)^2} \cdot r dr \cdot d\theta = \frac{\mu s}{4} \left(1 - \frac{d_0}{\sqrt{d_0^2 + r^2}} \right)$$

où r représente le rayon de l'anode qui est de 2 cm.

De son côté, l'intensité globale de la lumière émise dans toutes les directions par l'anode est égale à $\mu\pi r^3$. A partir de ces deux dernières équations, il est main-

tenant possible d'évaluer le rapport $\mathfrak{J}_a/\mathfrak{J}_T = 1/3, 8 \times 10^{-4}$ dans notre cas, et ainsi d'atteindre la valeur de $\mathfrak{J}_a = 2,1 \times 10^{10}$ photons/min.

Le nombre de coulombs traversant la solution dans une minute est égale à $0,5 \times 60$ coulombs, et le nombre N de radicaux N_3 déchargés à l'anode est $1,9 \times 10^{20}$ par minute.

Le rendement radiochimique est donc $\frac{\mathfrak{J}_a}{N} = 1,1 \times 10^{-10}$.

Cette valeur est très voisine de celle obtenue par R. AUDUBERT ⁽⁴²⁾ dans le cas de la décomposition lente des azotures, et de 1.000 à 10.000 fois plus grande que celles déterminées ⁽⁵⁾ pour les réactions chimiques telles que la deshydratation du sulfate de quinine, l'oxydation du pyrogallate et l'oxydation anodique de l'aluminium.

CONCLUSION

L'électrolyse d'une solution d'acide azothydrique ou d'un de ses sels est accompagnée d'une luminescence ultra-violette qui est liée à la décharge des ions N_3 sur l'anode en platine. En raison de sa sensibilité insuffisante, la plaque photographique est impuissante à déceler ce rayonnement, et ce dernier n'a pu être mis en évidence que grâce à des photocompteurs à CuI.

L'analyse du spectre d'émission montre que celui-ci se compose de 5 bandes dont la position des maxima est complètement indépendante des conditions expérimentales. Ces bandes sont les mêmes que celles déjà identifiées dans les spectres des émissions accompagnant la thermolyse lente des azotures solides. On constate ainsi que les phénomènes lumineux sont identiques dans les deux cas : totalement indépendants de l'élément associé au radical N_3 et uniquement caractéristiques de celui-ci.

Il est donc logique d'admettre que, dans le cas de l'électrolyse comme pour la thermolyse, le groupement N_3 se décompose de la même façon. Les propriétés chimiques de ce radical ainsi que sa structure, indiquent que la rupture doit se faire entre le deuxième et le troisième atome d'azote avec libération d'une forme d'azote actif (N_2^*). En effet, Victor HENRI a montré que dans les azotures le groupement $N \equiv N$ se trouve dans un état électronique comparable à l'état activé de la molécule d'azote $C(^3\pi)$.

Comme il a été déjà montré dans le cas de la thermolyse lente de ces substances, cette molécule se trouverait ainsi susceptible de libérer une quantité d'énergie considérable par retour à l'état normal. On peut donc trouver dans ce processus une origine à l'émission des grands quanta qui apparaissent au cours de ces réactions.

Néanmoins, cette énergie n'est pas entièrement libérée sous forme de lumière, témoin le rendement radio-chimique extrêmement faible ; et la molécule N_3 peut participer à certaines réactions secondaires comportant un échange d'énergie. Ainsi que je l'ai montré, ce mécanisme de transfert se trouve confirmé par l'augmentation, considérable de l'intensité lumineuse lorsque l'électrolyse est effectuée sous une atmosphère d'azote ou d'hydrogène.

Par ailleurs, les mesures sur l'absorption optique montrent l'influence des gaz sur la décomposition photochimique des vapeurs de N_3H qui est accompagnée d'une très faible réémission de lumière.

De même, la différence entre les valeurs de l'absorption des solutions des azotures déterminées en illuminant la cuve avec de la lumière monochromatique ou avec de la lumière composée, m'a permis de mettre en évidence la décomposition de ces solutions à partir de 2.550 Å.

Il ressort de ces données que seules les mesures faites avec un montage comprenant deux monochromateurs, de telle sorte que la lumière incidente à la cuve

comme au compteur soit monochromatique, ont un véritable sens physique. Ces valeurs ont un caractère absolu et elles sont souvent très différentes de celles obtenues par les méthodes classiques. Cette nouvelle technique expérimentale est appelée à être utilisée dans tous les cas où les substances étudiées présentent une sensibilité photochimique dans le domaine de la longueur d'onde considérée.

D'un autre côté, l'étude de la variation de l'intensité lumineuse, ΔN , avec le courant électrolytique, I , et le potentiel de l'anode, V , révèle l'existence d'une relation de la forme $\Delta N = K I e^{bV}$. Cette loi est vérifiée dans un très grand domaine de concentration en ion N_3^- d'intensité de courant et de potentiel. Cependant l'expérience montre que les valeurs de K et de b dépendent des facteurs extérieurs tels que le pH de l'électrolyte, la présence de certains sels en solution, la constitution de l'atmosphère gazeuse au voisinage de l'anode et la température.

Cette relation s'explique si l'on postule qu'une certaine énergie d'activation est nécessaire pour libérer la molécule N_2^x présente dans le radical N_3 , hypothèse qui est confirmée par les résultats expérimentaux obtenus pour la variation de l'intensité du rayonnement avec la température.

L'ensemble de ces recherches, effectuées au moyen de compteur ultra-sensible montre l'intérêt d'une telle méthode qui a permis de préciser nos connaissances sur la décomposition des radicaux N_3 et de mettre en évidence des processus de transfert d'énergie entre les molécules telles que N_2 , H_2 et l'azote activé électroniquement, dont l'existence a été établie par les nombreuses réactions photogéniques étudiées par R. AUDUBERT et ses collaborateurs (¹⁴, ¹⁵, ¹⁶).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. AUDUBERT et E. T. VERDIER. — *Comptes rendus*, 208, p. 1984 (1939).
- (2) R. T. DUFFORD. — *Journal Opt. Soc. Am.*, 18, p. 17 (1929).
A. DUMANSKII, Z. CESHEVA et A. BANOV. — *Zeit. Physik*, Abt. B, 3, p. 444 (1929).
A. DUMANSKII, A. BANOV et M. LIKHOSHERSTOV. *Journal Phys. Chem. USSR*, 2, p. 806 (1931).
LAJOS TOTH et MANDO SZABO. — *Debreceni Tisza I. Tud. Tars II, Oszt. Munkai*, 5, p. 13 (1935).
ITSURO URARA. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10, p. 559 (1935).
T. RUMMEL. — *Zeit. Physik*, 100, p. 665 (1936).
A. M. KRASILNIKOV. — *Sci. Reps. Moscow State University*, N° 6, p. 177 (1936).
- (3) R. FREYMAN. — *Recherches et Inventions*, N° 185 (1929).
LIFSCHITZ. — *Proc. Amsterdam*, 561 (1923).
GINAT. — *Recherches et Inventions*, N° 177 (1929), N° 179 (1929).
VIOLE et CHASSAGNY. — *Comptes rendus*, p. 285 (1889).
VOLLER et WALTER. — *Wied. Ann.*, p. 526 (1899).
COLLEY. — *Journal de Phys.*, p. 155 (1880).
- (4) R. AUDUBERT et VAN DOORMAAL. — *Comptes rendus*, 196, p. 1883 (1933).
- (5) R. AUDUBERT et O. VIKTORIN. — *Journal de Chimie physique*, 34, p. 18 (1937).
- (6) O. VIKTORIN. — *Comptes rendus*, 202, p. 941 (1936).
- (7) RASHIG. — *Zeit. Angew. Chem.* 23, p. 972 (1910).
- (8) BROWNE et LUNDEL. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 41, p. 1769 (1918).
- (9) USHER et VENKATESWARAN. — *Journal Chem. Soc.*, 115, p. 613 (1919).

- (10) HITTORF. — *Zeit. Phys. Chem.*, 10, p. 593 (1892).
PERATONER et ODDO. — *Gazz. Chim. Ital.*, 25, 11, p. 13 (1895).
SZARVASY. — *Journal Chem. Soc.* 77, p. 603 (1900).
- (11) E. BRINER et P. WINKLER. — *Journal Chim. Phys.*, 20, p. 211 (1923).
- (12) TURRENTINE. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 33, p. 803 (1911).
- (13) BROWNE, HOLMES et KING. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 41, p. 1769 (1919).
- (14) R. AUDUBERT et C. RACZ. — *Comptes rendus*, 210, p. 217 (1940); *Bull. Soc. Chim. de France*, 5^e série, 7, p. 907 (1940).
- (15) R. AUDUBERT. — *Comptes rendus*, 204, p. 1199 (1937).
205, p. 133 (1938).
206, p. 748 (1938).
Journal Chim. Phys., 34, p. 405 (1937).
- R. AUDUBERT et H. MURAOUR. — *Comptes rendus*, 204, p. 431 (1937).
R. AUDUBERT et J. MATTTLER. — *Comptes rendus*, 205, p. 1339 (1938).
R. AUDUBERT et C. RACZ. — *Comptes rendus*, 208, p. 1810 (1939).
C. RACZ. — *Comptes rendus*, 209, p. 534 (1939).
- (16) R. AUDUBERT. — *Trans. Faraday Soc.*, 35, p. 197 (1938).
- (17) R. AUDUBERT. — *Journal de Physique et Radium*, 6, p. 451 (1935).
- (18) J. MATTTLER. — *Journal Chim. Phys.*, 35, p. 277 (1938).
- (19) V. HENRI. — *Comptes rendus*, 203, p. 67 (1936).
- (20) OLIVERI MANDALA. — *Gazz. Chim. Ital.*, 46 ; 11, p. 137 (1916).
- (21) L. IRRERA. — *Atti. X. Cong. Int. Chim.*, 3, p. 206 (1939).
- (22) J. PICCARD et E. THOMAS. — *Helv. Chim. Acta*, 6, p. 1039 (1923).
- (23) K. F. SCHMIDT. — *Berliner (D. Chem. Ges.)*, 57, p. 704 (1924).
- (24) K. GLEU. — *Berliner*, 61, p. 702 (1928).
- (25) A. O. BECKMAN et R. G. DICKINSON. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 52, p. 124 (1930) et 50, p. 1870 (1928).
MYERS et BECKMAN. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 57, p. 89 (1935).
- (26) H. LINDEMANN et H. THIELE. — *Berliner*, 61, p. 1529 (1928).
W. PERSCHKE. — *Berliner*, 62, p. 3054 (1929).
A. HANTZSCH. — *Berliner*, 66, p. 1349 (1933).
- (27) J. B. HENDRICKS et L. PAULING. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 47, p. 2904, (1925).
MOLES. — *Journal Chem. Soc.*, 134, p. 2532 (1931).
M. BASSIÈRE. — *Comptes rendus*, 201, p. 735 (1935); *Bull. Soc. Française Miner.* 58, p. 333 (1935).
- (28) G. HERZBERG, F. PATAT et N. VERLEGER. — *Zeit. Elektrochem.*, 41, p. 522 (1935).
PAULING et BROCKWAY. — *Journal Am. Chem. Soc.*, 59, p. 213 (1937).
- (29) ENGLER et KOHLRAUSCH. — *Zeit. Phys. Chem.*, B, 14, p. 214 (1936).
- (30) M. M. DAVIES. — *Trans. Far. Soc.*, 35, p. 1184 (1939).
E. H. EYSTER. — *Journal Chemical Physics*, 8, p. 135 (1940).
- (31) R. AUDUBERT et S. CORNEVIN. — *Comptes rendus*, 212, p. 234 (1941); *Journal Chim. Phys.*, 38, p. 46 (1941).
R. AUDUBERT et E. T. VERDIER. — *Comptes rendus*, 213, p. 870 (1942); *Journal Chim. Phys.* 39, p. 48 (1942).
R. AUDUBERT. — *Journal Phys. et Radium*, série VIII, 3, p. 81 (1942).
- (32) R. A. MORTON et R. W. RIDING. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 113, p. 717 (1926).
- (33) H. v. HALBAN. — *Zeit. Elektrochem.*, 34, p. 489 (1928).
H. v. HALBAN et J. EISENBRAND. — *Zeit. Phys. Chem.*, 132, p. 401 et 433 (1928).
- (34) M. BONNEMAY. — *Comptes rendus*, 214, p. 826 (1942).
- (35) J. K. DIXON. — *Phys. Rev.*, 43, p. 711-715 (1933).
- (36) M. M. DAVIES. — *Trans. Far. Soc.*, 35, p. 1184 (1939).
- (37) R. S. MULLIKEN. — *Phys. Review*, 46, p. 144 (1934).
- (38) W. W. LOZIER. — *Phys. Review*, 44, p. 575 (1933) et 45, p. 840 (1934).
- (39) A. K. DUTTA et P. K. SEN GUPTA. — *Proc. Roy. Soc. London*, A 139, p. 397 (1933).
- (40) M. QUINTIN. — *Comptes rendus*, 210, p. 625 (1940).
- (41) R. AUDUBERT. — *Trans. Faraday Soc.*, 36, p. 144 (1940).
- (42) R. AUDUBERT. — *Journal Chim. Phys.*, 34, p. 18 (1937).
- (43) R. AUDUBERT. — *Comptes rendus*, 200, p. 918 (1935).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES RADICAUX LIBRES

VU ET APPROUVÉ

Paris, le 22 juin 1943

Le Doyen de la Faculté des Sciences

PAUL MONTEL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

GILBERT GIDEL

